(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
2019年1月3日(03.01.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/004209 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01)　*C08L 67/00* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)　*C09K 3/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2018/024187

(22) 国際出願日：　2018年6月26日(26.06.2018)

(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 2017-124766　2017年6月27日(27.06.2017)　JP
特願 2018-105562　2018年5月31日(31.05.2018)　JP
特願 2018-108149　2018年6月5日(05.06.2018)　JP
特願 2018-120900　2018年6月26日(26.06.2018)　JP

(71) 出願人: 王子ホールディングス株式会社 **(OJI HOLDINGS CORPORATION)** [JP/JP]; 〒1040061 東京都中央区銀座４丁目７番５号 Tokyo (JP).

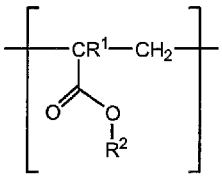
(72) 発明者: 上田 拓明 **(UEDA, Hiroaki)**; 〒1040061 東京都中央区銀座４丁目７番５号 王子ホールディングス株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 田中 順也，外 **(TANAKA, Junya** et al.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島６－２－４０ 中之島インテス２１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, JO, 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,

(54) **Title:** RELEASABLE FILM

(54) 発明の名称： 剥離性フィルム



(I)

(57) **Abstract:** Provided is a releasable film having a surface layer formed on a base layer, wherein a component contained therein rarely migrates into an object and the difference in release power before and after heating is small. A releasable film having a surface layer formed on a base layer, wherein the main component composing the surface layer is a resin component, the resin component contains a modified acrylic resin (A) that has an alkyl component and a crosslinkable functional group, a resin (B) that is different from the modified acrylic resin (A), and a cross-linking agent (D), the modified acrylic resin (A) contains at least a structural unit represented by general formula (I) (wherein R^1 represents a methyl group or a hydrogen atom; and R^2 represents an alkyl group having 10 to 18 carbon atoms), and the cross-linking agent (D) is a melamine compound having a structure such that each of hydrogen atoms in an amino group is substituted by an alkoxy alkyl group and/or an alkanol group.

(57) 要約：基材層上に表面層を有する剥離性フィルムであって、剥離性フィルムの成分が物品に移行し難く、加熱前後の剥離力の差が小さい剥離性フィルムを提供する。 基材層上に表面層を有する剥離性フィルムであって、 前記表面層を形成する主成分が樹脂成分であり、 前記樹脂成分は、アルキル成分及び架橋性官能基を有する変性アクリル系樹脂（Ａ）と、変性アクリル系樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）と、架橋剤（Ｄ）とを含み、 前記変性アクリル系樹脂（Ａ）は、少なくとも、下記一般式（Ｉ）：（前記一般式（Ｉ）において、R^1は、メチル基又は水素原子を示し、R^2は、炭素数１０～１８のアルキル基を示す。）で表される構成単位を含んでおり、 前記架橋剤（Ｄ）は、アミノ基の水素原子が全てアルコキシアルキル基及びアルカノール基の少なくとも一方で置換された構造を有しているメラミン化合物である、剥離性フィルム。

WO 2019/004209 A1

［続葉有］

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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ： 剥離性フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、剥離性フィルム及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 電子部品、電子基板などの製造工程や、繊維強化プラスチック等の熱硬化性樹脂部材の製造工程などの工業分野、さらには湿布、絆創膏などの医療分野などにおいて、剥離性フィルムが使用されている。

[0003] このような剥離性フィルムとしては、例えば、表面保護フィルムや粘着テープなどとして使用されるものや、剥離ライナー、セパレータフィルムなどとして使用されるもの、半導体製品の製造工程（ダイシング、ダイボンディング、バックグラインドなど）で使用されるセパレータ、セラミックコンデンサ製造時の未焼成シート形成用キャリアーや複合材料製造時のキャリアー、保護材のセパレータフィルムなど様々なものが知られている。

[0004] 例えばシリコーン系剥離性フィルムは、耐候性、耐熱性、耐寒性、耐薬品性、及び電気絶縁性に優れており、剥離性フィルムとして広く用いられている。しかしながら、シリコーン系剥離性フィルムを使用する際、当該フィルムに貼られる物品にシリコーンが転写（移行）してしまう場合がある（この問題をシリコーン移行の問題ともいう）。そこで、シリコーン系剥離性フィルム中のシリコーンの組成を改良したり、シリコーン使用量を極力抑えたり、またはシリコーンを使わないことが検討されてきた。例えば、特許文献１では、ヒドロキシ基含有長鎖アルキルポリマーを用いた剥離フィルムが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１５－０３０７９５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に記載された剥離フィルムは、加熱前後の剥離力の差が大きいため、耐熱性が不十分である。一例として、剥離フィルムをセラミックコンデンサ製造時の未焼成シート形成用キャリアーとして用いる場合について説明する。前記未焼成シートを作製するためには、剥離フィルムの上に塗工層を設けて乾燥させる。加熱前後の剥離力の差が大きいために耐熱性が不十分であると、前記未焼成シートは、前記乾燥を行った後にその乾燥の熱によって、不意に剥離フィルムから剥がれにくくなる。剥離フィルム次第では、前記未焼成シートは、不意に剥離フィルムから剥がれにくくなるだけでなく、不意に剥離フィルムから剥がれてしまうことも考えられる。このような問題があるため、当該剥離フィルムは、シリコーン系剥離フィルムの代替フィルムとして使用することは困難である。

[0007] また、シリコーン系剥離性フィルムによるシリコーン移行の問題と同様、剥離性フィルムの成分が物品の表面に移行し、剥離性フィルムを物品から剥離した後、物品の表面に剥離性フィルムの成分が残留すると、物品の表面が汚染されるという問題がある。物品表面の残留成分は、当該物品表面を汚染するだけでなく、その後に当該物品と接触した他の物品の表面の汚染にも繋がるため、特に、電子部品、電子基板などの精密機器の製造工程に使用される剥離性フィルムには、剥離性フィルムの成分が物品に移行し難い性能が要求される。

[0008] このような状況下、第１の実施形態本発明は、剥離性フィルムの成分が物品に移行し難く、加熱前後の剥離力の差が小さい剥離性フィルムを提供することを主な目的とする。

[0009] また、特許文献１に記載された剥離フィルムは、剥離力が大きく、しかも耐熱性が不十分である。そこで、剥離力が軽いという良好な剥離性を有すると共に、耐熱性に優れる（熱処理された後においても上記良好な剥離性を維持する）剥離性フィルムがなお求められている。

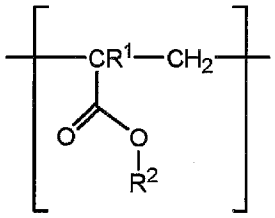
[0010] 第２の実施形態の課題は、剥離力が軽いという良好な剥離性を有すると共

に、耐熱性に優れる剥離性フィルムを提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、第１の実施形態の前記課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、基材層上に表面層を有する剥離性フィルムであって、表面層を形成する主成分が樹脂成分であり、当該樹脂成分は、アルキル成分及び架橋性官能基を有する変性アクリル系樹脂（Ａ）と、前記変性アクリル系樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）と、架橋剤（Ｄ）とを含み、変性アクリル系樹脂（Ａ）は、少なくとも、下記一般式（Ｉ）：

[化1]



(I)

（前記一般式（Ｉ）において、R^1は、メチル基又は水素原子を示し、R^2は、炭素数１０～１８のアルキル基を示す。）

で表される構成単位を含んでおり、架橋剤（Ｄ）は、アミノ基の水素原子が全てアルコキシアルキル基及びアルカノール基の少なくとも一方で置換された構造を有しているメラミン化合物である剥離性フィルムは、剥離性フィルムの成分が物品に移行し難く、加熱前後の剥離力の差が小さいことを見出した。第１の実施形態は、かかる知見に基づいてさらに検討を重ねることにより完成したものである。

[0012] すなわち、第１の実施形態には、以下のものが含まれる。

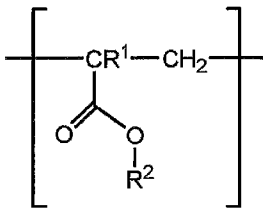
［１］ 基材層上に表面層を有する剥離性フィルムであって、

前記表面層を形成する主成分が樹脂成分であり、

前記樹脂成分は、アルキル成分及び架橋性官能基を有する変性アクリル系樹脂（Ａ）と、前記変性アクリル系樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）と、架橋剤（Ｄ）とを含み、

前記変性アクリル系樹脂（Ａ）は、少なくとも、下記一般式（Ｉ）：

[化2]



(I)

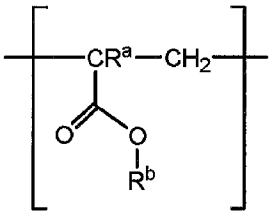
（前記一般式（Ｉ）において、R^1は、メチル基又は水素原子を示し、R^2は、炭素数１０～１８のアルキル基を示す。）

で表される構成単位を含んでおり、

前記架橋剤（Ｄ）は、アミノ基の水素原子が全てアルコキシアルキル基及びアルカノール基の少なくとも一方で置換された構造を有しているメラミン化合物である、剥離性フィルム。

［２］　前記変性アクリル系樹脂（Ａ）は、下記一般式（ＩＩ）：

[化3]



(II)

［前記一般式（ＩＩ）において、R^aは、メチル基又は水素原子を示し、R^bは、$-CH_2CH_2OH$、$-CH_2-CHOH-CH_3$、$-CH_2CH_2CH_2OH$、$-CH_2-CHOH-CH_2CH_3$、$-CH_2CH_2-CHOH-CH_3$、又は$-CH_2CH_2CH_2CH_2OH$を示す。］

で表される構成単位を含んでいる、項１に記載の剥離性フィルム。

［３］　変性アクリル系樹脂（Ａ）の重量平均分子量が、5×10^4～15×10^4である、項１又は２に記載の剥離性フィルム。

［４］　前記表面層中の前記樹脂（Ｂ）の含有量は、前記表面層を構成する前記変性アクリル系樹脂（Ａ）と前記樹脂（Ｂ）の合計を１００質量部として、２質量部以上である、項１～３のいずれかに記載の剥離性フィルム。

［５］　前記表面層中の前記樹脂（Ｂ）の含有量は、前記表面層を構成する

前記変性アクリル系樹脂（Ａ）と前記樹脂（Ｂ）の合計を１００質量部として、５０質量部未満である、項１～４のいずれかに記載の剥離性フィルム。

［６］　前記アルコキシアルキル基は、炭素数が２～５であり、前記アルカノール基は、炭素数が１～３である、項１～５のいずれか１項に記載の剥離性フィルム。

［７］　前記変性アクリル系樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）は、ポリエステル樹脂及びアクリル樹脂からなる群から選ばれた少なくとも１種である、項１～６のいずれか１項に記載の剥離性フィルム。

［８］　基材層上に表面層を有する剥離性フィルムの製造方法であって、

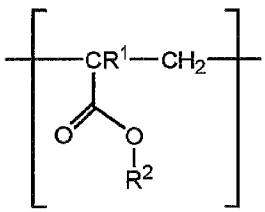
前記基材層上に、前記表面層を形成する工程を備えており、

前記表面層を形成する主成分が樹脂成分であり、

前記樹脂成分は、アルキル成分及び架橋性官能基を有する変性アクリル系樹脂（Ａ）と、前記変性アクリル系樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）と、架橋剤（Ｄ）とを含み、

前記変性アクリル系樹脂（Ａ）は、少なくとも、下記一般式（Ｉ）：

[化4]



(I)

（前記一般式（Ｉ）において、R^1は、メチル基又は水素原子を示し、R^2は、炭素数１０～１８のアルキル基を示す。）

で表される構成単位を含んでおり、

前記架橋剤（Ｄ）は、アミノ基の水素原子が全てアルコキシアルキル基及びアルカノール基の少なくとも一方で置換された構造を有しているメラミン化合物である、剥離フィルムの製造方法。

[0013]　また、本発明者らは、第２の実施形態の前記課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、基材層上に表面層を有する剥離性フィルムであって、前

記表面層中の最表面から基材層に向けて垂直に深さ５ｎｍの位置に存在する全元素含有量に対する炭素の含有量比M_{C5}（ａｔｏｍｉｃ％）が９８以上である、剥離性フィルムは、良好な剥離性を有する（即ち剥離力が軽い）とともに、耐熱性に優れることを見出した。第２の実施形態は、かかる知見に基づいてさらに検討を重ねることにより完成したものである。

[0014] すなわち、第２の実施形態には、以下のものが含まれる。

［９］ 基材層上に表面層を有する剥離性フィルムであって、

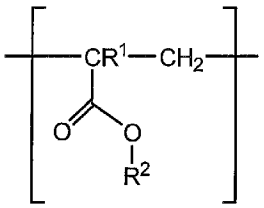
前記表面層中の最表面から基材層に向けて垂直に深さ５ｎｍの位置に存在する全元素含有量に対する炭素の含有量比M_{C5}（ａｔｏｍｉｃ％）が９８以上である、剥離性フィルム。

［１０］ 前記表面層を形成する主成分が樹脂成分であり、

前記樹脂成分は、アルキル成分及び架橋性官能基を有する変性アクリル系樹脂（Ａ）と、前記変性アクリル系樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）と、架橋剤（Ｄ）とを含み、

前記変性アクリル系樹脂（Ａ）は、少なくとも、下記一般式（Ｉ）：

[0015] [化5]



(I)

（前記一般式（Ｉ）において、R^1は、メチル基又は水素原子を示し、R^2は、炭素数１０～１８のアルキル基を示す。）

で表される構成単位を含む、項９に記載の剥離性フィルム。

［１１］ 前記表面層中の前記樹脂（Ｂ）の含有量は、前記表面層を構成する前記変性アクリル系樹脂（Ａ）と前記樹脂（Ｂ）の合計を１００質量部として、２質量部以上である、項１０に記載の剥離性フィルム。

［１２］ 前記表面層中の前記樹脂（Ｂ）の含有量は、前記表面層を構成する前記変性アクリル系樹脂（Ａ）と前記樹脂（Ｂ）の合計を１００質量部と

して、５０質量未満である、項１０又は１１に記載の剥離性フィルム。

［１３］　前記M_{C5}と、前記表面層中の最表面から基材層に向けて垂直に深さ４０ｎｍの位置に存在する全元素含有量に対する炭素の含有量比M_{C40}（ａｔｏｍｉｃ％）との比率M_{C5}／M_{C40}が、１．０１≦M_{C5}／M_{C40}≦１．１０である、項９～１２のいずれかに記載の剥離性フィルム。

［１４］　前記変性アクリル系樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）は、ポリエステル樹脂及びアクリル樹脂からなる群から選ばれた少なくとも１種である、項９～１３のいずれか１項に記載の剥離性フィルム。

発明の効果

[0016]　第１の実施形態によれば、基材層上に表面層を有する剥離性フィルムであって、剥離性フィルムの成分が物品に移行し難く、加熱前後の剥離力の差が小さい剥離性フィルムを提供することができる。

[0017]　第２の実施形態によれば、剥離力が軽いという良好な剥離性を有するとともに、耐熱性にも優れる剥離性フィルムを提供することができる。そのため、特に、電子部品若しくは電子基板の製造工程、又は繊維強化プラスチック等の熱硬化性樹脂部材の製造工程等に使用される剥離フィルム等として適している。

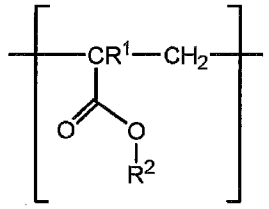
発明を実施するための形態

[0018]　以下、まず、第１の実施形態について説明し、次に第２の実施形態について説明する。なお、第２の実施形態の説明において、第１の実施形態と重複する記載については、適宜、記載を省略する。

[0019]＜第１の実施形態＞

第１の実施形態に係る剥離性フィルムは、基材層上に表面層を有する剥離性フィルムであって、表面層を形成する主成分が樹脂成分であり、当該樹脂成分は、アルキル成分及び架橋性官能基を有する変性アクリル系樹脂（Ａ）と、前記変性アクリル系樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）と、架橋剤（Ｄ）とを含み、変性アクリル系樹脂（Ａ）は、少なくとも、下記一般式（Ｉ）：

[化6]



(I)

（前記一般式（Ｉ）において、Ｒ[1]は、メチル基又は水素原子を示し、Ｒ[2]は、炭素数１０～１８のアルキル基を示す。）で表される構成単位（繰り返し単位）を含んでおり、架橋剤（Ｄ）は、アミノ基の水素原子が全てアルコキシアルキル基及びアルカノール基の少なくとも一方で置換された構造を有しているメラミン化合物であることを特徴としている。

[0020] 第１の実施形態に係る剥離性フィルムは、このような構成を備えていることにより、剥離性フィルムの成分が物品に移行し難く、加熱前後の剥離力の差が小さいという特性を発揮する。より具体的には、（１）当該剥離性フィルムの表面層に対して対象物（被着体）を貼り付け、その後に当該表面層と当該対象物との間で剥がした場合に、剥離性フィルムの表面層に含まれる成分が、被対象物の表面に移行し難く、さらに、（２）例えば９０～１６０℃程度といった高温に加熱される前後の剥離力の差が小さいという特性も発揮する。第１の実施形態に係る剥離性フィルムは、これらの特性を有していることから、特に、電子部品、電子基板などの製造工程、繊維強化プラスチック等の熱硬化性樹脂部材の製造工程、さらには湿布、絆創膏などの医療分野などにおいて、好適に使用し得る。第１の実施形態に係る剥離性フィルムは、上記特性だけでなく、常温における剥離力（前記した高温に加熱される前の剥離力）が低い場合、及び／又は、残留接着率に優れる場合は、前記各分野において、さらに好適に使用し得る。

[0021] 以下、第１の実施形態に係る剥離性フィルムについて詳述する。なお、本明細書において、数値範囲の「～」とは、以上と以下とを意味する。即ち、α～βという表記は、α以上β以下、或いは、β以上α以下を意味し、範囲としてα及びβを含む。また、「（メタ）アクリル」とは「アクリル又はメ

タクリル」を意味し、他の類似するものも同様の意である。

[0022] 第１の実施形態に係る剥離性フィルムは、基材層と、該基材層の少なくとも一方側に表面層を有する積層フィルムである。

[0023] 〔基材層〕

基材層としては、樹脂を含有する層（例：樹脂製のフィルム）の他、紙、不織布、金属箔等の薄いシートが使用できる。基材層が例えば樹脂を含有する層である場合、当該樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリプロピレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂；ポリスチレン系樹脂；トリアセチルセルロース等のアセチルセルロース系樹脂；ポリメチルメタクリレート等のアクリル系樹脂；ポリウレタン樹脂；ポリカーボネート樹脂；ポリアミド系樹脂；ポリ塩化ビニル系樹脂等を含有する層である。

[0024] 基材層が樹脂を含有する層である場合、上記樹脂の１種類のみを含有してもよいし、２種以上を組み合わせて含有してもよい。第１の実施形態の剥離性フィルムにおける基材層は、表面層の加工適性の観点から、ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂及びポリスチレン系樹脂からなる群より選択された少なくとも１種を主成分として含有する層であることが好ましく、表面層との密着性（表面層と基材層との間に別の層が介在する場合には当該別の層との密着性も）という観点から、ポリエステル樹脂及びポリオレフィン系樹脂からなる群より選択された少なくとも１種を主成分として含有する層であることがより好ましい。

[0025] ここで、本発明及び本明細書において、主成分とは５０質量％以上含まれる成分を意味し、主成分の割合は、好ましくは７０質量％以上、より好ましくは８０質量％以上、さらに好ましくは９０質量％以上であり、特に好ましくは９５質量％以上である。なお、当該主成分の割合は、１００質量％であってもよい。

[0026] 基材層には、後述する表面層と同様、添加剤が含まれていてもよい。添加剤の種類・成分については、後述する表面層の項目で説明するものと同じであり、ここでは説明を省略する。

[0027] 基材層は、無延伸フィルム、一軸延伸フィルム、及び二軸延伸フィルムのいずれにより構成される層であってもよい。加工適性、透明性及び寸法安定性の観点から、基材層は、二軸延伸フィルムにより構成される層であることが好ましい。

[0028] 基材層の厚みは、加工適性の観点から、好ましくは１５μｍ以上であり、より好ましくは２０μｍ以上である。基材層の厚みは、製品使用時のハンドリング性の観点から、好ましくは１２５μｍ以下であり、より好ましくは５０μｍ以下である。基材層の厚みは、マイクロメーター（ＪＩＳ　Ｂ－７５０２）を用いて、ＪＩＳ　Ｃ－２１５１に準拠して測定され、具体的には実施例に記載の方法によって測定される。

[0029] 基材層と、後述する表面層との密着性を高める目的で、所望により基材層の片面又は両面に表面処理を施してもよい。表面処理としては、例えば、サンドブラスト処理若しくは溶剤処理等の凹凸化処理、コロナ放電処理、プラズマ処理、クロム酸処理、火炎処理、熱風処理、又はオゾン・紫外線照射処理等の表面酸化処理等が挙げられる。

[0030]〔表面層〕

第１の実施形態の剥離性フィルムは、基材層上に表面層を有する。表面層は、剥離性フィルムに剥離性を付与するための層である。表面層は、基材層との間に接着剤層等の各層を介して基材層の上に形成されていてもよいが、表面層の主面が基材層の主面と接するように表面層が形成されていることが好ましい。

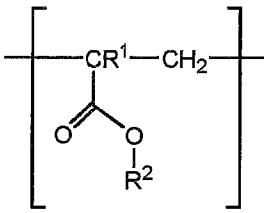
[0031] 表面層を形成する主成分が樹脂成分である。また、前記樹脂成分は、アルキル成分及び架橋性官能基を有する変性アクリル系樹脂（Ａ）と、前記変性アクリル系樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）と、架橋剤（Ｄ）とを含む。すなわち、表面層は、樹脂成分としてアルキル成分及び架橋性官能基を有する

変性アクリル系樹脂（Ａ）、前記変性アクリル系樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）、及び架橋剤（Ｄ）とを含む樹脂組成物の硬化物によって構成されている。以下、変性アクリル系樹脂（Ａ）、前記変性アクリル系樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）、及び架橋剤（Ｄ）について詳述する。

[0032] ＜変性アクリル系樹脂（Ａ）＞

アルキル成分及び架橋性官能基を有する変性アクリル系樹脂（Ａ）は、主鎖であるアクリル系樹脂に対してアルキル基を側鎖として有する樹脂である。変性アクリル系樹脂（Ａ）は、少なくとも下記一般式（Ｉ）で表される構成単位（後述の単量体ａにより形成される）を含んでいる。

[化7]



(I)

[0033] 一般式（Ｉ）において、R^1は、メチル基又は水素原子を示し、R^2は、炭素数１０～１８のアルキル基を示す。

[0034] 一般式（Ｉ）において、アルキル基R^2の炭素数は１０～１８である。炭素数が９未満になると一般的に変性アクリル系樹脂（Ａ）に離形性を発現させることが難しい。また、炭素数が１８を超えると結晶性が高くなること等により剥離力が高くなり過ぎて、剥離性フィルムとしての剥離性能が劣る。変性アクリル系樹脂（Ａ）が炭素数１０～１８の長鎖アルキル基を有することにより、剥離性能は優れたものとなる。なお、剥離性能を良好にするために、一般式（Ｉ）のR^2は直鎖のアルキル基であることが好ましい。また、R^2の炭素数は、１２～１８が好ましく、１２～１４がより好ましい。R^2は、炭素数１２～１８の直鎖アルキル基がさらに一層好ましく、炭素数１２～１４の直鎖アルキル基が特に好ましい。

[0035] 変性アクリル系樹脂（Ａ）において、架橋性官能基（反応性官能基）としては、例えば、カルボキシル基、イソシアノ基、エポキシ基、Ｎ－メチロー

ル基、Ｎ－アルコキシメチル基、ヒドロキシ基、アミノ基、チオール基、加水分解性シリル基等が挙げられる。架橋性官能基の数は、１つであってもよいし、２以上であってもよい。また、架橋性官能基は、１種単独で含有されていてもよく、２種以上が含有されていてもよい。

[0036] 変性アクリル系樹脂（Ａ）は、少なくとも、単量体として、前記一般式（Ｉ）で表される構成単位を形成する単量体ａ（１分子中に、炭素－炭素不飽和二重結合と、炭素数１０～１８のアルキル基を有するアクリル系単量体）を重合させることにより得られる重合体である。変性アクリル系樹脂（Ａ）は、単量体ａとともに、さらに、後述の単量体ｂ（１分子中に、炭素－炭素不飽和二重結合と架橋性官能基を有する単量体）、単量体ｃ（１分子中に、炭素－炭素不飽和二重結合と炭素数１～９または１９以上のアルキル基を有するアクリル系単量体）、及び単量体ｄ（単量体ａ，ｂ，ｃとは異なる単量体であって、単量体ａ，ｂ，ｃのうち少なくとも１種と共重合可能な単量体）からなる群より選択された少なくとも１種の単量体を共重合させて得られる共重合体であってもよい。特に、少なくとも単量体ａ及び単量体ｂを共重合させて得られる共重合体は、変性アクリル系樹脂（Ａ）として好ましい。

[0037] ［単量体ａ］

単量体ａとしては、エステル部分が炭素数１０～１８の長鎖アルキル基である（メタ）アクリル酸エステルが挙げられる。具体的には、イソデシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート（ラウリル（メタ）アクリレートともいう）、トリデシル（メタ）アクリレート、テトラデシル（メタ）アクリレート（ミリスチル（メタ）アクリレートともいう）、ペンタデシル（メタ）アクリレート、ヘキサデシル（メタ）アクリレート（パルミチル（メタ）アクリレートともいう）、ステアリル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0038] 変性アクリル系樹脂（Ａ）における単量体ａから導かれる構成単位の含有割合は、加熱前後の剥離力の差を小さくし、さらには表面層の成分を物品に移行し難くする観点から、変性アクリル系樹脂（Ａ）に含まれる構成単位の

合計を１００質量部として、好ましくは５０～９９．９９質量部程度、より好ましくは７０～９９．９質量部程度、さらに好ましくは８５～９９．８質量部程度、さらに好ましくは８５～９９．５質量部である。単量体ａは、１種類のみを用いてもよいし、２種類以上を混合して用いてもよい。

[0039] ［単量体ｂ］

単量体ｂは、１分子中に、炭素－炭素不飽和二重結合及び架橋性官能基を有する単量体である。単量体ｂは、架橋性官能基を有していることから、後述の架橋剤（Ｄ）を介して前記変性アクリル系樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）などと好適に結合し、剥離性フィルムの加熱前後の剥離力の差を小さく、さらには表面層の成分の物品への移行を抑制することができる。

[0040] 架橋性官能基（反応性官能基）としては、例えば、カルボキシル基、イソシアノ基、エポキシ基、Ｎ－メチロール基、Ｎ－アルコキシメチル基、ヒドロキシ基、アミノ基、チオール基、加水分解性シリル基等が挙げられる。単量体ｂは、１種類のみを用いてもよいし、２種類以上を混合して用いてもよい。また、単量体ｂにおいて、架橋性官能基の数は、１つであってもよいし、２以上であってもよい。また、架橋性官能基は、１種単独で含有されていてもよく、２種以上が含有されていてもよい。

[0041] カルボキシル基を有する単量体ｂとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、スチレンスルホン酸などが挙げられる。また、カルボキシル基を有する単量体ｂとして、Ｎ－（メタ）アクリロイル－ｐ－アミノ安息香酸、Ｎ－（メタ）アクリロイル－５－アミノサリチル酸等も挙げられる。また、カルボキシル基を有する単量体ｂとして、カルボキシル基含有（メタ）アクリレートも挙げられる。カルボキシル基含有（メタ）アクリレートとしては、１，４－ジ（メタ）アクリロキシエチルピロメリット酸、４－（メタ）アクリロキシエチルトリメリット酸、２－（メタ）アクリロイルオキシ安息香酸等が挙げられる。

[0042] イソシアノ基を有する単量体ｂとしては、（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート、（メタ）アクリロイルオキシプロピルイソシアネート

などが挙げられ、また、ヒドロキシ（メタ）アクリレート（例えば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等）をポリイシアネート（例えば、トルエンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等）と反応させて得られるものも挙げられる。

[0043] エポキシ基を有する単量体ｂとしては、グリシジルメタクリレート、グリシジルシンナメート、グリシジルアリルエーテル、グリシジルビニルエーテル、ビニルシクロヘキサンモノエポキサイド、１、３－ブタジエンモノエポキサイドなどが挙げられる。

[0044] Ｎ－メチロール基又はＮ－アルコキシメチル基を有する単量体ｂとしては、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－エトキシメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－プロポキシメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ブトキシメチル（メタ）アクリルアミドなどのＮ－モノアルコキシメチル基を有する（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチロール（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジ（メトキシメチル）（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジ（エトキシメチル）（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジ（プロポキシメチル）（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジ（ブトキシメチル）（メタ）アクリルアミドなどのＮ，Ｎ－ジアルコキシメチル基を有する（メタ）アクリルアミドが挙げられる。

[0045] ヒドロキシ基を有する単量体ｂとしては、ヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートが主に挙げられる。ヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートとしては、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、１－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等が挙げられる。その他、ヒドロキシ基を有する単量体ｂとして、ヒドロキシスチレン等も挙げられる。

[0046] アミノ基を有する単量体ｂとしては、第１級又は第２級アミノ基含有（メ

タ）アクリレートが挙げられる。第１級又は第２級アミノ基含有（メタ）アクリレートとしては、アミノエチル（メタ）アクリレート、エチルアミノエチル（メタ）アクリレート、アミノプロピル（メタ）アクリレート、エチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

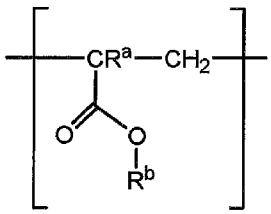
[0047] チオール基を有する単量体ｂとしては、チオール基含有（メタ）アクリレートが挙げられる。チオール基含有（メタ）アクリレートとしては、２－（メチルチオ）エチルメタクリレートが挙げられる。

[0048] 加水分解性シリル基を有する単量体ｂとしては、γ－（メタ）アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ－（メタ）アクリルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどの（メタ）アクリルオキシアルキルアルコキシシラン、（メタ）アクリルオキシアルキルアルコキシアルキルシラン、トリメトキシビニルシラン、ジメトキシエチルシラン、トリエトキシビニルシラン、トリエトキシアリルシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリス（２－メトキシエトキシ）シランなどが挙げられる。

[0049] 単量体ｂとしては、好ましくは、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコールモノ（メタ）アクリレート及びヒドロキシスチレンからなる群より選択された少なくとも１種であり、さらに好ましくは、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、及び４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートからなる群より選択された少なくとも１種である。

[0050] 単量体ｂが２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、及び４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートからなる群より選択された少なくとも１種である場合、変性アクリル系樹脂（Ａ）は、少なくとも上記一般式（Ｉ）で表される構成単位を含むとともに、少なくとも下記一般式（ＩＩ）で表される構成単位を含んでいる。

[化8]



(II)

[0051] 一般式（ＩＩ）において、R^aは、メチル基又は水素原子を示し、R^bは、－CH_2CH_2OH、－CH_2－$CHOH$－CH_3、－$CH_2CH_2CH_2OH$、－CH_2－$CHOH$－CH_2CH_3、－CH_2CH_2－$CHOH$－CH_3、又は－$CH_2CH_2CH_2CH_2OH$を示す。

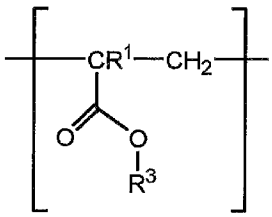
[0052] 変性アクリル系樹脂（Ａ）が、単量体ｂから導かれる構成単位を含む場合、変性アクリル系樹脂（Ａ）における単量体ｂから導かれる構成単位の含有割合は、加熱前後の剥離力の差を小さくし、さらには表面層の成分を物品に移行し難くする観点から、変性アクリル系樹脂（Ａ）に含まれる構成単位の合計を１００質量部として、０．０１～２０質量部程度であることが好ましく、０．１～１０質量程度であることがより好ましく、０．２～５質量程度であることがさらに好ましく、０．５～３質量部程度であることがさらに好ましく、０．８～１．５質量部程度であることが特に好ましい。変性アクリル系樹脂（Ａ）が、単量体ａから導かれる構成単位を含むだけでなく、単量体ｂから導かれる構成単位も含む場合、その一次構造はランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であってもよい。

[0053] ［単量体ｃ］

単量体ｃは、１分子中に、炭素－炭素不飽和二重結合と、炭素数１～９または１９以上のアルキル基を有するアクリル系単量体である。単量体ｃは、例えば表面層に含まれるアルキル基の濃度を調整するために使用することができ、剥離性フィルムの加熱前後の剥離力の差を小さくし、さらには表面層の成分の物品への移行の抑制に貢献し得る。

[0054] 単量体ｃとしては、（メタ）アクリル酸誘導体が好適に挙げられる。（メタ）アクリル酸誘導体としては、下記一般式（ＩＩＩ）で表される構成単位が導かれる単量体が好ましい。

[化9]



(III)

[0055] 一般式（ＩＩＩ）において、R^1は、メチル基又は水素原子を示し、R^3は、炭素数１～９または１９以上のアルキル基を示し、該アルキル基は、フッ素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、塩素原子、臭素原子、ケイ素原子等を含む変性アルキル基であってもよい。

[0056] 単量体ｃの具体例としては、メチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ｎ－オクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレートステアリル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸塩、（メタ）アクリロニトリル等が挙げられる。単量体ｃは、１種類のみを用いてもよいし、２種類以上を混合して用いてもよい。

[0057] 変性アクリル系樹脂（Ａ）が、単量体ｃから導かれる構成単位を含む場合、変性アクリル系樹脂（Ａ）における単量体ｃから導かれる構成単位の含有割合は、加熱前後の剥離力の差を小さくし、さらには表面層の成分を物品に移行し難くする観点から、変性アクリル系樹脂（Ａ）に含まれる構成単位の合計を１００質量部として、０．０１～２０質量部程度であることが好まし

く、０．１～１０質量部程度であることがより好ましい。

[0058] ［単量体ｄ］

単量体ｄは、単量体ａ，ｂ，ｃとは異なる単量体であって、単量体ａ，ｂ，ｃのうち少なくとも１種と共重合可能な単量体である。

[0059] 単量体ｄの具体的な例としては、（ｉ’）芳香族ビニル単量体、（ｉｉ’）オレフィン系炭化水素単量体、（ｉｉｉ’）ビニルエステル単量体、（ｉｖ’）ビニルハライド単量体、（ｖ’）ビニルエーテル単量体などが挙げられる。単量体ｄは、１種類のみを用いてもよいし、２種類以上を混合して用いてもよい。単量体ｄは、例えば表面層に含まれる種々の官能基の濃度を調整するために使用することができ、剥離性フィルムの加熱前後の剥離力の差を小さく、さらには表面層の成分の物品への移行の抑制に貢献し得る。

[0060] 芳香族ビニル単量体としては、スチレン、メチルスチレン、エチルスチレン、クロロスチレン、一部の水素がフッ素置換されたスチレン類（例えば、モノフルオロメチルスチレン、ジフルオロメチルスチレン、トリフルオロメチルスチレン等）などが挙げられる。

[0061] オレフィン系炭化水素単量体としては、エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソブチレン、イソプレン、１、４－ペンタジエン等が挙げられる。

[0062] ビニルエステル単量体としては、酢酸ビニル等が挙げられる。

[0063] ビニルハライド単量体としては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、モノフルオロエチレン、ジフルオロエチレン、トリフルオロエチレン等が挙げられる。

[0064] ビニルエーテル単量体としては、ビニルメチルエーテル等が挙げられる。

[0065] 変性アクリル系樹脂（Ａ）が、単量体ｄから導かれる構成単位を含む場合、変性アクリル系樹脂（Ａ）における単量体ｄから導かれる構成単位の含有割合は、加熱前後の剥離力の差を小さくし、さらには表面層の成分を物品に移行し難くする観点から、変性アクリル系樹脂（Ａ）に含まれる構成単位の合計を１００質量部として、０．０１～２０質量部程度であることが好ましく、０．１～１０質量部程度であることがより好ましい。

[0066] 加熱前後の剥離力の差を小さくし、さらには表面層の成分を物品に移行し難くする観点から、変性アクリル系樹脂（Ａ）の重量平均分子量は、好ましくは５×１０^4～１５×１０^{4}であり、より好ましくは６×１０^4～１４×１０^{4}であり、さらに好ましくは８×１０^4～１２×１０^{4}である。

[0067] 表面層中の変性アクリル系樹脂（Ａ）の含有量は特に限定的ではないが、加熱前後の剥離力の差を小さくし、さらには表面層の成分を物品に移行し難くする観点から、表面層を構成する樹脂（Ａ）と樹脂（Ｂ）の合計を１００質量部として、３０質量部以上が好ましく、４０質量部以上がより好ましく、５０質量部以上がさらに好ましく、５０質量部超えがさらに一層好ましく、５５質量部以上が特に好ましい。また、表面層中の変性アクリル系樹脂（Ａ）の含有量は、表面層を構成する樹脂（Ａ）と樹脂（Ｂ）の合計１００質量部に対して９８質量部以下であることが好ましく、９０質量部以下であることがより好ましく、８０質量部以下であることがさらに好ましく、７０質量部以下であることが特に好ましく、６０質量部以下であることが特段好ましい。

[0068] 変性アクリル系樹脂（Ａ）を得る方法としては、前述の単量体ａおよび必要に応じて単量体ｂ、単量体ｃ、単量体ｄを、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合等の公知の重合方法で重合して得ることができる。

[0069] 重合時には、開始剤を用いてよい。開始剤としては、アゾ化合物、有機過酸化物等を用いることができる。なかでも重合の収率や分子量制御の容易さから、アゾ化合物が好ましく、アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ)がより好ましい。重合剤の使用量は、収率や分子量制御の容易さから、変性アクリル系樹脂（Ａ）に含まれる構成単位の合計を１００質量部として、０．０１～３質量部が好ましく、０．０５～２質量部が好ましく、０．１～１．５質量部がより好ましい。

[0070] また、変性アクリル系樹脂（Ａ）は、少なくとも単量体ｂ（炭素－炭素不飽和二重結合及び架橋性官能基を有する単量体）を重合させて得られる重合体に対して、アルキル基をグラフト重合して得ても良い。すなわち、単量体

ｂによって導かれる構成単位の前記架橋性官能基の一部または全部にアルキル基がグラフト重合した構造を備える重合体（以下、変性アクリル系樹脂（Ａ’）と記載する）を、変性アクリル系樹脂（Ａ）と同様に、単独もしくは変性アクリル系樹脂（Ａ）と混合して用いることができる。

[0071] 変性アクリル系樹脂（Ａ’）において、グラフト重合されたアルキル基の炭素数としては、好ましくは１０～１８程度、より好ましくは１２～１４程度が挙げられる。アルキル基をグラフト重合により導入する方法としては限定的ではなく、公知の導入方法が挙げられる。

[0072] 変性アクリル系樹脂（Ａ’）においても、変性アクリル系樹脂（Ａ）で例示した単量体ｂと同じものを好ましく用いることができる。単量体ｂの詳細については、前記の通りである。

[0073] 変性アクリル系樹脂（Ａ’）は、単量体ｂとともに、さらに前記単量体ｃ及び前記単量体ｄの少なくとも一方を共重合させた共重合体であってもよい。

[0074] 変性アクリル系樹脂（Ａ’）においても、変性アクリル系樹脂（Ａ）で例示した単量体ｃ及び単量体ｄを好ましく用いることができる。単量体ｃ及び単量体ｄの詳細については、前記の通りである。

[0075] ＜樹脂（Ｂ）＞

表面層を形成する樹脂成分は、変性アクリル系樹脂（Ａ）とともに、変性アクリル系樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）を含んでいる。

[0076] 表面層に当該樹脂（Ｂ）を含有することにより、変性アクリル系樹脂（Ａ）との相溶性の違いを利用して、変性アクリル系樹脂（Ａ）のアルキル基を表面に偏析させやすく、加熱前後の剥離力の差を小さくし、さらには表面層の成分を物品に移行し難くすることができる。

[0077] 樹脂（Ｂ）としては、特に限定されないが、好ましくはポリエステル樹脂及びアクリル樹脂からなる群から選ばれた少なくとも１種が挙げられる。また、ポリエステル樹脂及びアクリル樹脂としては、ポリエステル樹脂及びアクリル樹脂として知られている公知のものの中から適宜選択して用いること

ができる。例えば、ポリエステル樹脂として、（ｉ）多価アルコールと多塩基酸との縮合反応によって得られる樹脂であって、二塩基酸と二価アルコールとの縮合物又は不乾性油脂肪酸等で変性したものである不転化性ポリエステル樹脂、（ｉｉ）二塩基酸と三価以上のアルコールとの縮合物である転化性ポリエステル樹脂などが挙げられる。第１の実施形態において、ポリエステル樹脂（Ｂ）は、１種類のみを用いてもよいし、２種類以上を混合して用いてもよい。

[0078] ポリエステル樹脂の原料として用いられる多価アルコールとしては、具体的には、二価アルコール、三価アルコール、四価以上の多価アルコールなどが挙げられる。二価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等が挙げられる。三価アルコールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等が挙げられる。四価以上の多価アルコールとしては、例えば、ジグリセリン、トリグリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、マンニット、ソルビット等が挙げられる。これら多価アルコールは、一種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0079] また、ポリエステル樹脂の原料として用いられる多塩基酸としては、具体的には、芳香族多塩基酸、脂肪族飽和多塩基酸、脂肪族不飽和多塩基酸、ディールス・アルダー反応による多塩基酸などが挙げられる。芳香族多塩基酸としては、無水フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水トリメット酸等が挙げられる。脂肪族飽和多塩基酸としては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等が挙げられる。脂肪族不飽和多塩基酸としては、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水シトラコン酸等が挙げられる。ディールス・アルダー反応による多塩基酸としては、シクロペンタジエン－無水マレイン酸付加物、テルペン－無水マレイン酸付加物、ロジン－無水マレイン酸付加物等が挙げられる。これら多塩基酸は一種を単独で使用しても

よく、二種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0080] 変性剤である不乾性油脂肪酸等としては、具体的には、オクチル酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸、エレオステアリン酸、リシノレイン酸、脱水リシノレイン酸、またはヤシ油、アマニ油、キリ油、ヒマシ油、脱水ヒマシ油、大豆油、サフラワー油、及びこれらの脂肪酸等が挙げられる。これらは一種を単独で使用してもよく、二種以上を組み合わせて使用してもよい。また、ポリエステル樹脂としても、一種を単独で使用してもよく、二種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0081] また、アクリル樹脂としては、例えば、（メタ）アクリル酸エステルの単独重合体、２種以上の異なる（メタ）アクリル酸エステルモノマーの共重合体、又は（メタ）アクリル酸エステルと他のモノマーとの共重合体が挙げられる。（メタ）アクリル樹脂として、より具体的には、ポリ（メタ）アクリル酸メチル、ポリ（メタ）アクリル酸エチル、ポリ（メタ）アクリル酸プロピル、ポリ（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸メチル－（メタ）アクリル酸ブチル共重合体、（メタ）アクリル酸エチル－（メタ）アクリル酸ブチル共重合体、エチレン－（メタ）アクリル酸メチル共重合体、スチレン－（メタ）アクリル酸メチル共重合体等の（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。アクリル樹脂は、１種類のみを用いてもよいし、２種類以上を混合して用いてもよい。

[0082] 変性アクリル系樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）は、後述する架橋剤（Ｄ）と反応するために、反応性官能基を有することが好ましい。特に、当該反応性官能基としては、カルボキシル基及びヒドロキシ基からなる群から選ばれた少なくとも一種であることが好ましい。樹脂（Ｂ）がヒドロキシ基を有する場合、その樹脂（Ｂ）の水酸基価は、５～５００ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましく、１０～３００ｍｇＫＯＨ／ｇであることがより好ましく、１５～１００ｍｇＫＯＨ／ｇであることがさらに好ましい。

[0083] 樹脂（Ｂ）の数平均分子量は、５００～３００００程度であることが好ま

しく、１０００～２００００程度であることがより好ましい。樹脂（Ｂ）は、数平均分子量が上記範囲であることにより、表面層が架橋剤（Ｄ）で架橋されたときの網目構造が密になりやすく、アルキル成分及び架橋性官能基を有する変性アクリル系樹脂（Ａ）の剥離面への偏析が起こりやすくなる。

[0084] 表面層中の樹脂（Ｂ）の含有量は限定的ではないが、加熱前後の剥離力の差を小さくし、さらには表面層の成分を物品に移行し難くする観点から、表面層を構成する樹脂（Ａ）と樹脂（Ｂ）の合計を１００質量部として、２質量部以上であることが好ましく、１０質量部以上であることがより好ましく、２０質量部以上であることがさらに好ましく、３０質量部以上であることが特に好ましく、４０質量部以上であることが特段好ましい。また、同様の観点から、表面層を構成する樹脂（Ａ）と樹脂（Ｂ）の合計を１００質量部として、７０質量部以下であることが好ましく、６０質量部以下であることがより好ましく、５０質量部以下であることがさらに好ましく、５０質量部未満がさらに一層好ましく、４５質量部以下であることが特に好ましい。

[0085] ＜（Ｄ）架橋剤＞

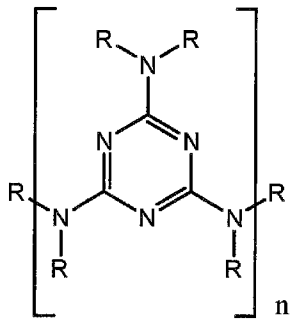
表面層を形成する樹脂成分は、変性アクリル系樹脂（Ａ）及び樹脂（Ｂ）とともに、架橋剤（Ｄ）を含んでいる。架橋剤（Ｄ）は、変性アクリル系樹脂（Ａ）同士、樹脂（Ｂ）同士、または変性アクリル系樹脂（Ａ）と樹脂（Ｂ）とを架橋する機能を有する。

[0086] 第１の実施形態において、架橋剤（Ｄ）は、メラミン化合物である。前記メラミン化合物は、アミノ基の水素原子が全てアルコキシアルキル基及びアルカノール基の少なくとも一方で置換された構造を有している。すなわち、前記メラミン化合物は、アルコキシアルキル基及びアルカノール基からなる群より選択された少なくとも１種のみをアミノ基の置換基として備えているともいえる。また、前記メラミン化合物は、トリアジン環に３つのアミノ基が結合した構成単位を有しており、第１の実施形態において、３つのアミノ基に結合する合計６つの置換基は、アルコキシアルキル基及びアルカノール基からなる群より選択された少なくとも１種のみであり、水素原子などの他

の置換基を有していないともいえる。

[0087] より具体的には、メラミン化合物は、下記一般式（ＩＶ）で表すことができる。

[化10]



(IV)

[0088] 一般式（ＩＶ）において、トリアジン環に結合した３つのアミノ基が有している合計６つの置換基Ｒは、それぞれ、アミノ基の水素原子が置換された基である。６つ置換基Ｒは、それぞれ独立に、アルコキシアルキル基又はアルカノール基である。また、ｎは、１以上の数であり、メラミン化合物の平均ｎ量数を示している。

[0089] アルコキシアルキル基とは、例えば、メトキシメチル基、１－エトキシエチル基などのＣ１－６アルキルオキシＣ１－６アルキル基を意味する。また、アルカノール基とは、例えば、ヒドロキシメチル基、２－ヒドロキシエチル基、３－ヒドロキシプロピル基、２－ヒドロキシ－ｎ－プロピル基（－CH_2－ＣＨＯＨ－CH_3）、２－ヒドロキシ－１－メチルエチル基など、直鎖状又は分岐状のアルキル基の末端のメチル基上の水素原子が、ヒドロキシ基で置換された基を意味する。ここでＣ１－６とは、炭素数が１～６を意味する。

[0090] 第１の実施形態において、加熱前後の剥離力の差を小さくし、さらには表面層の成分を物品に移行し難くする観点から、メラミン化合物は、一般式（ＩＶ）において、６つの置換基Ｒのうち、少なくとも１つがアルコキシアルキル基であることが好ましく、３つ以上がアルコキシアルキル基であることがより好ましく、６つ全てがアルコキシアルキル基であることが特に好まし

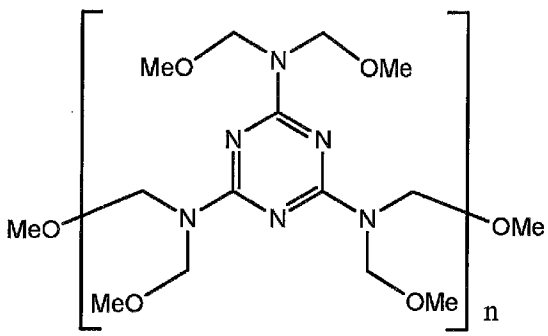
い。また、一般式（ＩＶ）において、６つの置換基Ｒのうち、アルカノール基は、５つ以下であることが好ましく、３つ以下であることがより好ましく、０であることがさらに好ましい。なお、後述の実施例において、タイプＦのメラミン化合物は、６つの置換基Ｒの全てがアルコキシアルキル基である。

[0091] メラミン化合物において、アルコキシアルキル基の炭素数は２～５が好ましく、２がさらに好ましい。アルコキシアルキル基の好ましい具体例としては、プロポキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシメチル基などが挙げられ、これらの中でも特にメトキシメチル基が好ましい。また、アルカノール基の炭素数は１～３が好ましく、１がさらに好ましい。アルカノール基の好ましい具体例としては、プロパノール基（３－ヒドロキシプロピル基）、エチロール基（２－ヒドロキシエチル基）、メチロール基（ヒドロキシメチル基）などが挙げられ、これらの中でも特にメチロール基が好ましい。

[0092] メラミン化合物の平均ｎ量数としては、好ましくは１．０～３．０程度、より好ましくは１．１～２．０程度、さらに好ましくは１．２～１．５程度が挙げられる。架橋剤（Ｄ）は、１種類のみを用いてもよいし、２種類以上を混合して用いてもよい。

[0093] 第１の実施形態において、加熱前後の剥離力の差を小さくし、さらには表面層の成分を物品に移行し難くする観点から、メラミン化合物は、一般式（Ｖ）で表される化合物であることが特に好ましい。

[化11]



(V)

［ここでＭｅはメチル基を示す。］

[0094] 一般式（Ｖ）において、メラミン化合物の平均ｎ量数は、前記の範囲である。

[0095] なお、第１の実施形態において、表面層を形成する樹脂成分には、架橋剤（Ｄ）とは異なる他の架橋剤が含まれていてもよいが、当該樹脂成分に含まれる架橋剤は、架橋剤（Ｄ）のみであることが好ましい。

[0096] 他の架橋剤としては、限定的ではないが、例えば、前記メラミン化合物とは異なる多官能アミノ化合物、イソシアネート化合物（モノイソシアネート、ジイソシアネート、多官能イソシアネート等を包含する）、多官能エポキシ化合物、多官能金属化合物又はジアルデヒドなどが挙げられる。

[0097] 前記メラミン化合物とは異なる多官能アミノ化合物としては、尿素化合物、ベンゾグアナミン化合物、ジアミン類などが挙げられる。尿素化合物としては、アルキル化尿素化合物（例えば、日本カーバイド工業（株）製　ニカラック（登録商標）ＭＸ－２７０）が挙げられる。ベンゾグアナミン化合物としては、ベンゾグアナミン、メチル化ベンゾグアナミン等が挙げられる。ジアミン類としては、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ジフェニルエチレンジアミン、ｐ－キシリレンジアミン等が挙げられる。

[0098] 多官能イソシアネート化合物としては、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート（ＴＭＤＩ）、キシレンジイソシアネート（ＸＤＩ）、ナフタレンジイソシアネート（ＮＤＩ）、トリメチロールプロパン（ＴＭＰ）アダクトＴＤＩ、ＴＭＰアダクトＨＤＩ、ＴＭＰアダクトＩＰＤＩ　、ＴＭＰアダクトＸＤＩ等が挙げられる。

[0099] 多官能エポキシ化合物としては、例えば、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラグリシジルメタキシレンジアミン、１，３－ビス（Ｎ，Ｎ－ジグリシジルアミノメチル）シクロヘキサンなどが挙げられる。

[0100] 多官能金属化合物としては、アルミキレート化合物、チタンキレート化合

物、トリメトキシアルミニウム等が挙げられる。アルミキレート化合物としては、例えば、アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムエチルアセトアセテート・ジイソプロピレート等が挙げられる。チタンキレート化合物としては、チタンテトラアセチルアセトナート、チタンアセチルアセトナート、チタンオクチレングリコレート、テトライソプロポキシチタン、テトラメトキシチタン等が挙げられる。

[0101] 表面層において、架橋剤（Ｄ）の含有量は、加熱前後の剥離力の差を小さくし、さらには表面層の成分を物品に移行し難くする観点から、変性アクリル系樹脂（Ａ）及び変性アクリル系樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）の合計１００質量部に対して、３質量部以上であることが好ましく、４質量部以上であることがより好ましく、５質量部以上であることがさらに好ましい。また、同様の観点から、変性アクリル系樹脂（Ａ）及び変性アクリル系樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）の合計１００質量部に対して、３０質量部以下であることが好ましく、２０質量部以下であることがより好ましく、１０質量部以下であることがさらに好ましい。

[0102] ＜その他の成分＞

［添加剤］

表面層及び基材層には、それぞれ、主成分である樹脂成分に加えて、さらに、必要に応じて少なくとも１種の添加剤が含まれていてもよい。添加剤としては、例えば、酸触媒、酸化防止剤、塩素吸収剤、紫外線吸収剤等の安定剤、滑剤、可塑剤、難燃化剤、帯電防止剤、着色剤及びアンチブロッキング剤等が挙げられる。このような添加剤を、本発明の効果を損なわない範囲内で基材層及び表面層に添加してよい。少なくとも１種の添加剤を、基材層及び表面層のいずれかにのみ含有させてもよいし、基材層及び表面層の全ての層に含有させてもよい。また、基材層及び表面層は、互いに同一又は異なる添加剤を含有してよい。

[0103] 「酸触媒」は、架橋反応により塗膜の緻密性が向上し、オリゴマーの析出を抑制することができる。この架橋反応の酸触媒として、例えばパラトルエ

ンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸メチル、パラトルエンスルホン酸エチル、パラトルエンスルホン酸ｎブチル、ベンゼンスルホン酸、スルホン酸、メタンスルホン酸等の酸性触媒を好適に使用できる。酸触媒は、１種又は２種以上を組み合わせて使用することができる。酸触媒の使用量は、表面層を構成する樹脂成分１００質量部に対して０．１質量部以上であることが好ましく、０．３質量部以上であることがより好ましく、０．５質量部以上であることがさらに好ましい。また、酸触媒の使用量は、表面層を構成する樹脂成分１００質量部に対して３質量部以下であることが好ましく、２質量部以下であることがより好ましく、１．５質量部以下であることがさらに好ましい。

[0104] 酸化防止剤としては、特に限定されないが、例えば、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾール（一般名称：ＢＨＴ）や、フェノール系、ヒンダードアミン系、ホスファイト系、ラクトン系及びトコフェロール系の酸化防止剤が挙げられる。具体的には、ジブチルヒドロキシトルエン、ペンタエリスリトールテトラキス［３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］、１，３，５－トリメチル－２，４，６－トリス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４ヒドロキシ）ベンゼン及びトリス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ホスファイト等を挙げることができる。

[0105] 「塩素吸収剤」としては、特に限定されないが、例えばステアリン酸カルシウム等の金属石鹸が挙げられる。

[0106] 「紫外線吸収剤」としては、特に限定されないが、例えば、ベンゾトリアゾール（ＢＡＳＦ製Ｔｉｎｕｖｉｎ３２８等）、ベンゾフェノン（Ｃｙｔｅｃ製Ｃｙｓｏｒｂ　ＵＶ－５３１等）及びハイドロキシベンゾエート（Ｆｅｒｒｏ製ＵＶ－ＣＨＥＫ－ＡＭ－３４０等）等が挙げられる。

[0107] 「可塑剤」としては、特に限定されないが、例えば、クエン酸エステル、フタル酸ジブチル、ポリエチレングリコール類、プロピレングリコール類、グリセリンなどが挙げられる。

[0108] 「難燃化剤」としては、特に限定されないが、例えば、ハロゲン化合物、

水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、リン酸塩、ボレート及びアンチモン酸化物等が挙げられる。

[0109] 「帯電防止剤」としては、特に限定されないが、例えば、グリセリンモノエステル（グリセリンモノステアレート等）、及びエトキシル化された第二級アミン等が挙げられる。

[0110] 「着色剤」としては、各種有色染料や有色顔料、蛍光染料が挙げられる。

[0111] 「アンチブロッキング剤」は、ブロッキング防止のために添加され、核剤としての効果を発現しない限り特に限定されない。アンチブロッキング剤としては、例えば、シリカ、アルミナ、（合成）ゼオライト、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、マイカ、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、石英、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム及び二酸化チタン等の無機粒子、並びにポリスチレン粒子、ポリアクリル系粒子、ポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）系粒子、架橋ポリエチレン粒子、ポリエステル粒子、ポリアミド粒子、ポリカーボネート粒子、ポリエーテル粒子、ポリエーテルスルホン粒子、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアミドイミド粒子、（架橋）メラミン樹脂粒子、ベンゾグアナミン樹脂粒子、尿素樹脂粒子、アミノ樹脂粒子、フラン樹脂粒子、エポキシ樹脂粒子、フェノール樹脂粒子、不飽和ポリエステル樹脂粒子、ビニルエステル樹脂粒子、ジアリルフタレート樹脂粒子、ポリイミド樹脂粒子、脂肪酸アミド粒子及び脂肪酸グリセリンエステル化合物粒子等の有機粒子が挙げられる。アンチブロッキング剤は、０．１μｍ～１０μｍの粒子径を有する粒子であることが好ましく、ＰＭＭＡ粒子及びシリカ粒子が、耐ブロッキング性及び滑り性付与に優れるためより好ましい。例えば前述の基材層にこのような粒子を含有させることにより、基材層の表裏面の滑り性が向上し、ブロッキングを抑制することができる。

[0112] また、第１の実施形態において、電気部品等に悪影響を及ぼさないように、表面層にシリコーン化合物を実質的に含有しないことが好ましい。なお、シリコーン化合物を実質的に含有しないとは、シリコーン化合物の量が、好

ましくは、５００μｇ／ｇ以下、より好ましくは、１００μｇ／ｇ以下のことをいう。

[0113] 表面層の厚みは、剥離性を高めやすい観点から、好ましくは０．０１μｍ以上であり、より好ましくは０．０５μｍ以上であり、特に好ましくは０．１μｍ以上である。表面層の厚みは、ポリマー成分の基材層への移行の観点から、好ましくは３μｍ以下であり、より好ましくは１．５μｍ以下であり、より好ましくは１μｍ以下である。表面層の厚みは、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）（例えば株式会社日立ハイテクノロジーズ製「ＨＴ７７００型」）を用いて観測され、具体的には実施例に記載の方法によって測定される。

[0114] 〔表面層の作製方法〕

表面層は、基材層上に、表面層を形成する樹脂成分を積層することにより形成することができる。表面層の作製方法の好適な態様として、変性アクリル系樹脂（Ａ）、変性アクリル系樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）、及び架橋剤（Ｄ）、さらには必要に応じてその他の成分等と、少なくとも１種の溶媒とを含有する塗工液を基材層の上に塗工し、前記樹脂（Ａ）と前記樹脂（Ｂ）とを架橋させ、且つ、前記塗工により得られた塗工層から溶媒を除去することにより形成される。

[0115] 前記溶媒としては、上記塗工液中の溶媒以外の成分を溶解及び／又は均一に分散させることができれば特に限定されない。前記溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）及び酢酸エチル等のケトン／エステル系の有機溶媒、並びにｎ－ヘプタン及びメチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素等の有機溶媒が挙げられる。溶媒の沸点は、塗工液のハンドリング性と剥離性フィルムの製造効率を高めやすい観点から、好ましくは１０～１５０℃であり、より好ましくは２０～１２０℃である。溶媒は、１種類のみを用いてもよいし、２種類以上を混合して用いてもよい。

[0116] 塗工液中の溶媒以外の成分の濃度（いわゆる、溶媒を除去した後に表面層に残る固形分成分の濃度であり、例えば、変性アクリル系樹脂（Ａ）、変性アクリル系樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）、及び架橋剤（Ｄ）、さらには

必要に応じて配合されるその他の成分の合計濃度）は、限定的ではないが、塗工液の安定性及び塗工適性の観点から、塗工液の総量に対して１～２４質量％であることが好ましく、１～１９質量％であることがより好ましく、２～１４質量％であることがさらに好ましく、２～１０質量％が特に好ましい。塗工方法は特に限定されず、例えば、ブレードコータ、エアナイフコータ、ロールコータ、バーコータ、グラビアコータ、マイクログラビアコータ、ロッドブレードコータ、リップコータ、ダイコータ、カーテンコータ、又は印刷機等を用いた方法が挙げられる。

[0117] 塗工層中の前記樹脂（Ａ）と前記樹脂（Ｂ）とを架橋させる方法としては、前記架橋剤（Ｄ）の存在下、塗工層を加熱することが挙げられる。例えば、塗工層に熱風を当てて加熱する方法、及び塗工層を赤外線等の電磁波で加熱すること、等が挙げられる。

塗工層から溶媒を除去する方法は、溶媒を揮発させることができれば特に限定されない。なお、溶媒を除去するとは、溶媒を完全に取り除くことのみを意味するのではなく、層が形成される程度に溶媒を取り除くことも含む。溶媒を除去する方法としては、例えば塗工層に風を当てて乾燥させる方法、及び塗工層を加熱することにより乾燥させる方法、等が挙げられる。

溶媒除去と架橋反応の促進を両立しやすい観点から、風による乾燥温度、又は加熱温度は、７０～１７０℃が好ましく、９０～１５０℃がより好ましい。また、乾燥時間又は加熱時間は、１０～３００秒が好ましく、１５～９０秒がより好ましく、２０～５０秒がよりさらに好ましい。

[0118] 第１の実施形態の剥離性フィルムは、延伸されても延伸されなくてもよいが、良好な軽い剥離性を得やすい観点から、表面層は無延伸であることが好ましい。

[0119] 〔剥離性フィルム表面の粗面化〕

第１の実施形態において、剥離性フィルムの表面に、剥離性フィルムとして用いる場合の貼り合わせ等に支障が無い範囲で、巻き適性を向上させる微細な表面粗さを付与してもよい。剥離性フィルム表面に微細な凹凸を与える

方法としては、エンボス法、エッチング法等、及び公知の各種粗面化方法を採用することができる。

[0120] 第１の実施形態の剥離性フィルムは、Ｔ字ピール剥離力が非常に軽い（非常に低い）ものから適度に軽い（適度に低い）ものまで、使用用途に応じて適宜設定することができる。剥離性フィルムの被着体に対する密着性を高めやすい観点から、好ましくは０．０１Ｎ／２５ｍｍ以上、より好ましくは０．０２Ｎ／２５ｍｍ以上、さらに好ましくは０．０５Ｎ／２５ｍｍ以上である。Ｔ字ピール剥離力は、剥離性を高めやすい観点から、好ましくは２．００Ｎ／２５ｍｍ以下であり、より好ましくは１．５０Ｎ／２５ｍｍ以下であり、より好ましくは１．００Ｎ／２５ｍｍ以下であり、より好ましくは０．７０Ｎ／２５ｍｍ以下であり、より好ましくは０．５０Ｎ／２５ｍｍ以下であり、より好ましくは０．４０Ｎ／２５ｍｍ以下であり、より好ましくは０．３０Ｎ／２５ｍｍ以下であり、より好ましくは０．２５Ｎ／２５ｍｍ以下であり、より好ましくは０．２２Ｎ／２５ｍｍ以下であり、さらに好ましくは０．２０Ｎ／２５ｍｍ以下である。剥離性フィルムのＴ字ピール剥離力は、下記方法により測定される。

[0121] 〔Ｔ字ピール剥離力〕

常温（２５℃）環境において、剥離性フィルムの表面層側のフィルム表面に、幅５０ｍｍ×長さ２００ｍｍのポリエステル粘着テープ（日東電工株式会社製ＮＯ．３１Ｂテープ、アクリル系粘着剤）を、２ｋｇのローラーを２往復させることにより貼付する。得られたフィルムを、１６０℃で９０秒間加熱処理した後、温度７０℃、湿度５０％の環境下で２０時間静置する。次に、常温環境（２５℃）において、得られたフィルムから２５ｍｍ幅に切り出した試料を測定試料とし、引っ張り試験機（例えば、ミネベア株式会社製

万能引張試験機　テクノグラフＴＧＩ－１ｋＮ）を用いて１０００ｍｍ／分の速度でＴ字ピール剥離を行い、その際の剥離力を測定する。このように測定される値を、Ｔ字ピール剥離力（加熱前Ｔ字ピール剥離力）とする。

[0122] また、第１の実施形態の剥離性フィルムの加熱後Ｔ字ピール剥離力は、加

熱前Ｔ字ピール剥離力との差が少ないことが好ましく、（加熱後Ｔ字ピール剥離力）－（加熱前Ｔ字ピール剥離力）の値は、－０．２０～＋０．２０が好ましく、－０．１０～＋０．１０がより好ましく、－０．０８～＋０．０５がさらに好ましく、－０．０４～＋０．０２が特に好ましい。剥離性フィルムの加熱後Ｔ字ピール剥離力は、下記方法により測定される。

[0123] 〔加熱後Ｔ字ピール剥離力〕

常温（２５℃）環境において、剥離性フィルムの表面層側のフィルム表面に幅５０ｍｍ×長さ２００ｍｍのポリエステル粘着テープ（日東電工株式会社製ＮＯ．３１Ｂテープ、アクリル系粘着剤）を、２ｋｇのローラーを２往復させることにより貼付し、処理前貼付品を得る。次いで、当該貼付品に対して１６０℃で９０秒間の加熱処理をする。なお、当該加熱処理においては、熱風乾燥機を使用する。ここで、１６０℃で９０秒間の加熱処理とは、１６０℃に設定された熱風乾燥機中に当該貼付品を載置したことを意味する。次いで、当該貼付品に対して、５ＫＰａの荷重となるように錘を載せ、７０℃で湿度５０％の環境下で、２０時間静置する。次に、常温環境（２５℃）において、得られたフィルムから２５ｍｍ幅に切り出した試料を測定試料とし、引っ張り試験機（例えば、ミネベア株式会社製　万能引張試験機　テクノグラフＴＧＩ－１ｋＮ）を用いて１０００ｍｍ／分の速度でＴ字ピール剥離を行い、その際の剥離力を測定する。このように測定される値を、加熱後Ｔ字ピール剥離力とする。

[0124] 〔剥離性フィルムの厚み〕

剥離性フィルムの厚みは、剥離性フィルムとしての取り扱い性の観点から、好ましくは１８μｍ以上であり、より好ましくは２０μｍ以上である。剥離性フィルムの厚みは、剥離性フィルムとしての取り扱い性の観点から、好ましくは１００μｍ以下であり、より好ましくは５０μｍ以下である。第１の実施形態の剥離性フィルムの厚みはマイクロメーター（ＪＩＳ　Ｂ－７５０２）を用いて、ＪＩＳ　Ｃ－２１５１に準拠して測定される。

[0125] 第１の実施形態の剥離性フィルムは、良好な剥離性を有すると共に、熱処

理された後においても上記良好な剥離性を維持するため、剥離用のフィルムとして優れている。第１の実施形態の剥離性フィルムは、工業分野及び医療分野などにおいて広く使用することができ、例えば、表面保護フィルム及び粘着テープ等に使用する剥離フィルム、剥離ライナー又はセパレータフィルム、半導体製品製造時に使用される工程（ダイシング、ダイボンディング、バックグラインド）テープのセパレータフィルム、セラミックコンデンサ製造時の未焼成シート形成用キャリアーならびに複合材料製造時のキャリアー、保護材のセパレータフィルム等として好適に使用される。なお、前記未焼成シートをグリーンシートともいい、前記キャリアーを工程フィルムともいう。第１の実施形態の剥離性フィルムは、テープ又はシート；電気機器、電子機器、ウェアラブル機器、医療機器及び建材等の樹脂部材；上記半導体製品製造時の工程において製造される中間部材；各種電気部品（ハードディスク、モータ、コネクタ、スイッチ等）；上記キャリアーとして使用する場合のその対象物；ドライフィルムレジスト；等の被着体に対し貼り付けて使用される。なお、上述の被着体が接着剤層（一例として、溶剤系、エマルション系、ホットメルト系の感圧性接着剤層）を有する場合、第１の実施形態の剥離性フィルムの表面層と当該接着剤層とが貼り合わされるように第１の実施形態の剥離性フィルムが被着体に対して貼り付けて使用されてもよい。第１の実施形態の剥離性フィルムを対象物に貼り付ける方法は、特に限定されない。第１の実施形態の剥離性フィルムは対象物に、例えば、貼り付ける面積に応じて剥離性フィルムを適宜切断して貼り付けてもよいし、第１の実施形態の剥離性フィルムもそれを貼り付ける対象物もそれぞれロール状に捲回されている場合はロールツーロールで貼り合わせてもよい。

[0126] ＜第２の実施形態＞

第２の実施形態に係る剥離性フィルムは、基材層と、該基材層の少なくとも一方側に表面層を有する積層フィルムである。

[0127] 〔基材層〕

第２の実施形態において、基材層に関する説明は、前記の第１の実施形態

での説明と同じである。

[0128] 〔表面層〕

第２の実施形態の剥離性フィルムは、基材層上に表面層を有する。表面層は、剥離性フィルムに剥離性を付与するための層である。表面層は、基材層との間に接着剤層等の各層を介して基材層の上に形成されていてもよいが、表面層の主面が基材層の主面と接するように表面層が形成されていることが好ましい。

[0129] 第２の実施形態に係る剥離性フィルムは、表面層中の最表面から基材層に向けて垂直に深さ５ｎｍの位置に存在する全元素含有量に対する炭素の含有量比M_{C5}（ａｔｏｍｉｃ％）が９８以上（より具体的には、９８．０以上）である（即ち、９８≦M_{C5}、さらには９８．０≦M_{C5}ともいえる）。上記M_{C5}が９８ａｔｏｍｉｃ％を下回る（即ち、M_{C5}＜９８）である場合、アルキル鎖が表面層の最表面側に偏析していないこととなり、十分な剥離性を付与できなくなる虞がある。M_{C5}の上限値については、限定的ではないが、M_{C5}≦９９（より具体的には、M_{C5}≦９９．０であり、M_{C5}が９９以下、さらには９９．０以下）が好ましい。M_{C5}を調整する手段としては、後述する変性アクリル系樹脂（Ａ）成分の割合の調整、層の厚さの調整、等が挙げられる。

[0130] ＜M_{C5}とM_{C40}との関係＞

前記表面層中の最表面から基材層に向けて垂直に深さ５ｎｍの位置に存在する全元素含有量に対する炭素の含有量比をM_{C5}（ａｔｏｍｉｃ％）とし、前記表面層中の最表面から基材層に向けて垂直に深さ４０ｎｍの位置に存在する全元素含有量に対する炭素の含有量比をM_{C40}（ａｔｏｍｉｃ％）とすると、M_{C5}とM_{C40}との関係は１．０１≦M_{C5}／M_{C40}≦１．１０であることが好ましい。M_{C5}／M_{C40}が１．０１≦M_{C5}／M_{C40}≦１．１０である場合、よりアルキル鎖が表面層の最表面側に偏析していることを示し、十分な剥離性が得られる。

[0131] 第２の実施形態において、M_{C5}とM_{C40}との関係は、１．０３≦M_{C5}／M_{C40}≦１．１０が好ましく、１．０４≦M_{C5}／M_{C40}≦１．１０がより好ましく、１．０４≦M_{C5}／M_{C40}≦１．０９がさらに好ましい。上記M_{C5}とM_{C40}との関係における

各好ましい態様は、良好な剥離性という観点から見出されたものである。

[0132] ここで、M_{C5}／M_{C40}の技術的意義を説明する。M_{C5}／M_{C40}はアルキル基の鎖が最表面に偏析することの程度（度合）を示すものである。M_{C5}／M_{C40}値が大きいとアルキル鎖が最表面に対して、より偏析していることを示す。ここで、表面層において、１．０１≦M_{C5}／M_{C40}≦１．１０である場合、表面層の最表面にアルキル鎖が偏析するので、当該アルキル鎖以外の基や成分が基材層や基材層と隣接するその他の層と相互作用する、と考えられる。このような機構のため、第２の実施形態の剥離性フィルムは、前記アルキル鎖による良好な剥離性という効果と、高温下に晒された後において、表面層に貼られた対象物に対して良好な剥離性を維持するという効果を兼ね備える、と推測される。

[0133] M_{C5}、M_{C40}、及びM_{C5}／M_{C40}の値を調整する手段としては、それぞれ、後述の変性アクリル系樹脂（Ａ）内のアルキルアクリレート成分の種類及びその含有量；後述の樹脂（Ｂ）の種類およびその含有量；などが挙げられる。一例として、第２の実施形態に係るフィルムにおいて、表面層が後述の変性アクリル系樹脂（Ａ）と後述の樹脂（Ｂ）を含み、且つ前記樹脂（Ｂ）がポリエステル樹脂である場合、前記樹脂（Ｂ）の含有量が多ければ多いほど、M_{C5}値は小さくなる傾向であり、M_{C5}／M_{C40}値は大きくなる傾向にある。

[0134] 本発明及び本明細書において、M_{C5}及びM_{C40}の値は、それぞれ実施例に記載された手法によって測定し、M_{C5}／M_{C40}の値は上記測定値から算出される。

[0135] 剥離性フィルムの表面層中の最表面から基材層に向けて垂直に深さ５ｎｍの位置に存在する全元素含有量に対する炭素の含有量比M_{C5}（ａｔｏｍｉｃ％）は、Ａｒイオンスパッタリングによって表面層を最表面側から削りながらＸＰＳ分析を実施し、測定した値である。測定器としてＸ線電子分光（ＸＰＳ）測定器　ＥＳＣＡ　ＬＡＢ２５０（Ｔｈｅｒｍｏ　ＶＧ　ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ社製）を用い、測定モード：モノクロメータ、Ｘ線源：Ａｌ、測定面積：５００μｍφ、測定元素：炭素（Ｃ）で測定する。スパッタリングの条件は、照射イオン：アルゴン（Ａｒ）、電流値：２．５（μＡ）、電圧：

１２０（Ｖ）、スパッタレート：０．１（ｎｍ／ｓｅｃ）とする。

[0136] 剥離性フィルムの表面層中の最表面から基材層に向けて垂直に深さ４０ｎｍの位置に存在する全元素含有量に対する炭素の含有量比M_{C40}（ａｔｏｍｉｃ％）は、M_{C5}と同様、Ａｒイオンスパッタリングによって表面層を最表面側から削りながらＸＰＳ分析を実施し、測定した値である。また、M_{C40}の測定条件（測定器、測定モード、Ｘ線源、測定面積、測定元素等）及びスパッタリングの条件（照射イオン、電流値、電圧、スパッタレート等）については、上記M_{C5}の測定条件のときと同様である。

[0137] 表面層を形成する主成分は、樹脂成分である。また、前記樹脂成分は、アルキル成分及び架橋性官能基を有する変性アクリル系樹脂（Ａ）と、前記変性アクリル系樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）と、架橋剤（Ｄ）とを含むことが好ましい。すなわち、表面層は、樹脂成分としてアルキル成分及び架橋性官能基を有する変性アクリル系樹脂（Ａ）、前記変性アクリル系樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）、及び架橋剤（Ｄ）とを含む樹脂組成物の硬化物によって構成されていることが好ましい。第２の実施形態の剥離性フィルムにおいて、表面層を形成する主成分が樹脂成分であって、前記樹脂成分が、アルキル成分及び架橋性官能基を有する変性アクリル系樹脂（Ａ）と、前記変性アクリル系樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）と、架橋剤（Ｄ）とを含む場合、剥離力が軽いという良好な剥離性を有すると共に、耐熱性に優れる剥離性フィルムがより得られ易い。以下、変性アクリル系樹脂（Ａ）、前記変性アクリル系樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）、及び架橋剤（Ｄ）について詳述する。

[0138] ＜変性アクリル系樹脂（Ａ）＞

アルキル成分及び架橋性官能基を有する変性アクリル系樹脂（Ａ）は、主鎖であるアクリル系樹脂に対してアルキル基を側鎖として有する樹脂である。変性アクリル系樹脂（Ａ）は、少なくとも前記一般式（Ｉ）で表される構成単位（後述の単量体ａにより形成される）を含んでいる。

[0139] 一般式（Ｉ）で表される構成単位についての説明は、第１の実施形態での

説明と同じである。

[0140] また、変性アクリル系樹脂（Ａ）における架橋性官能基（反応性官能基）の説明は、第１の実施形態での説明と同じである。

[0141] 変性アクリル系樹脂（Ａ）は、少なくとも、単量体として、前記一般式（Ｉ）で表される構成単位を形成する単量体ａ（１分子中に、炭素－炭素不飽和二重結合と、炭素数１０～１８のアルキル基を有するアクリル系単量体）を重合させることにより得られる重合体である。変性アクリル系樹脂（Ａ）は、単量体ａとともに、さらに、後述の単量体ｂ（１分子中に、炭素－炭素不飽和二重結合と架橋性官能基を有する単量体）、単量体ｃ（１分子中に、炭素－炭素不飽和二重結合と炭素数１～９または１９以上のアルキル基を有するアクリル系単量体）、及び単量体ｄ（単量体ａ，ｂ，ｃとは異なる単量体であって、単量体ａ，ｂ，ｃのうち少なくとも１種と共重合可能な単量体）からなる群より選択された少なくとも１種の単量体を共重合させて得られる共重合体であってもよい。特に、少なくとも単量体ａ及び単量体ｂを共重合させて得られる共重合体は、変性アクリル系樹脂（Ａ）として好ましい。

[0142] ［単量体ａ］

単量体ａとしては、エステル部分が炭素数１０～１８の長鎖アルキル基である（メタ）アクリル酸エステルが挙げられ、具体的な化合物については、第１の実施形態での例示と同じである。

[0143] 第２の実施形態において、変性アクリル系樹脂（Ａ）における単量体ａから導かれる構成単位の含有割合は、剥離力を軽くし、さらに耐熱性を向上させる観点から、変性アクリル系樹脂（Ａ）に含まれる構成単位の合計を１００質量部として、好ましくは５０～９９．９９質量部程度、より好ましくは７０～９９．９質量部程度、さらに好ましくは８５～９９．８質量部程度、さらに好ましくは８５～９９．５質量部である。単量体ａは、１種類のみを用いてもよいし、２種類以上を混合して用いてもよい。

[0144] ［単量体ｂ］

単量体ｂは、１分子中に、炭素－炭素不飽和二重結合及び架橋性官能基を

有する単量体である。単量体ｂは、架橋性官能基を有していることから、第２の実施形態において、後述の架橋剤（Ｄ）を介して前記変性アクリル系樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）などと好適に結合し、剥離力を軽くし、さらに耐熱性を向上させることができる。

[0145] 第２の実施形態において、単量体ｂの架橋性官能基（反応性官能基）としては、第１の実施形態と同じく、例えば、カルボキシル基、イソシアノ基、エポキシ基、Ｎ－メチロール基、Ｎ－アルコキシメチル基、ヒドロキシ基、アミノ基、チオール基、加水分解性シリル基等が挙げられ、当該架橋性官能基についての説明は、第１の実施形態における説明と同じである。

[0146] 第２の実施形態において、変性アクリル系樹脂（Ａ）が、単量体ｂから導かれる構成単位を含む場合、変性アクリル系樹脂（Ａ）における単量体ｂから導かれる構成単位の含有割合は、剥離力を軽くし、さらに耐熱性を向上させる観点から、変性アクリル系樹脂（Ａ）に含まれる構成単位の合計を１００質量部として、０．０１～２０質量部程度であることが好ましく、０．１～１０質量程度であることがより好ましく、０．２～５質量程度であることがさらに好ましく、０．５～３質量部程度であることがさらに好ましく、０．８～１．５質量部程度であることが特に好ましい。変性アクリル系樹脂（Ａ）が、単量体ａから導かれる構成単位を含むだけでなく、単量体ｂから導かれる構成単位も含む場合、その一次構造はランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であってもよい。

[0147] ［単量体ｃ］

単量体ｃは、１分子中に、炭素－炭素不飽和二重結合と、炭素数１～９または１９以上のアルキル基を有するアクリル系単量体である。第２の実施形態において、単量体ｃは、例えば表面層に含まれるアルキル基の濃度を調整するために使用することができ、結果として剥離力を軽くし、さらに耐熱性を向上させることができる。

[0148] 単量体ｃとしては、（メタ）アクリル酸誘導体が好適に挙げられる。（メタ）アクリル酸誘導体としては、前記一般式（ＩＩＩ）で表される構成単位

が導かれる単量体が好ましい。第２の実施形態において、一般式（ＩＩＩ）で表される構成単位についての説明は、第１の実施形態での説明と同じである。

[0149] 単量体ｃの具体例は、第１の実施形態での例示と同じであり、単量体ｃは、１種類のみを用いてもよいし、２種類以上を混合して用いてもよい。

[0150] 第２の実施形態において、変性アクリル系樹脂（Ａ）が、単量体ｃから導かれる構成単位を含む場合、変性アクリル系樹脂（Ａ）における単量体ｃから導かれる構成単位の含有割合は、剥離力を軽くし、さらに耐熱性を向上させる観点から、変性アクリル系樹脂（Ａ）に含まれる構成単位の合計を１００質量部として、０．０１～２０質量部程度であることが好ましく、０．１～１０質量部程度であることがより好ましい。

[0151] ［単量体ｄ］

単量体ｄは、単量体ａ，ｂ，ｃとは異なる単量体であって、単量体ａ，ｂ，ｃのうち少なくとも１種と共重合可能な単量体である。

[0152] 単量体ｄの具体的な例としては、第１の実施形態と同じ単量体が挙げられ、単量体ｄは、１種類のみを用いてもよいし、２種類以上を混合して用いてもよい。第２の実施形態において、単量体ｄは、例えば表面層に含まれる種々の官能基の濃度を調整するために使用することができ、剥離性フィルムの剥離力を軽くし、さらに耐熱性を向上させることができる。

[0153] 第２の実施形態において、変性アクリル系樹脂（Ａ）が、単量体ｄから導かれる構成単位を含む場合、変性アクリル系樹脂（Ａ）における単量体ｄから導かれる構成単位の含有割合は、剥離力を軽くし、さらに耐熱性を向上させる観点から、変性アクリル系樹脂（Ａ）に含まれる構成単位の合計を１００質量部として、０．０１～２０質量部程度であることが好ましく、０．１～１０質量部程度であることがより好ましい。

[0154] 第２の実施形態において、剥離力を軽くし、さらに耐熱性を向上させる観点から、変性アクリル系樹脂（Ａ）の重量平均分子量は、好ましくは５×10^4～１５×10^4であり、より好ましくは６×10^4～１４×10^4であり、さ

らに好ましくは８×１０^{4}～１２×１０^{4}である。

[0155] 第２の実施形態において、表面層中の変性アクリル系樹脂（Ａ）の含有量は特に限定的ではないが、剥離力を軽くし、さらに耐熱性を向上させる観点から、表面層を構成する樹脂（Ａ）と樹脂（Ｂ）の合計を１００質量部として、５０質量部超えが好ましく、５２質量部以上がより好ましく、５５質量部以上がさらに好ましい。また、表面層中の変性アクリル系樹脂（Ａ）の含有量は、表面層を構成する樹脂（Ａ）と樹脂（Ｂ）の合計１００質量部に対して９８質量部以下であることが好ましく、９７質量部以下であることがより好ましく、９０質量部以下であることがさらに好ましく、８０質量部以下であることがさらに一層好ましく、７０質量部以下であることが特に好ましく、６０質量部以下であることが特段好ましい。ここで、第２の実施形態において、前記樹脂（Ａ）の含有量が、樹脂（Ａ）と樹脂（Ｂ）の合計を１００質量部として５０質量部超えであるということは、前記樹脂（Ａ）の質量部をM_A、と前記樹脂（Ｂ）の質量部をM_Bとした場合において、$1 < M_A / M_B$であることと同義である。また、同様に、前記樹脂（Ａ）の含有量が５２質量部以上であることは１．０８３≦M_A / M_Bであること、５５質量部以上であることは１．２２２≦M_A / M_Bであること、９７質量部以下であることはM_A / M_B≦３２．３３３であることと、それぞれ同義である。前記樹脂（Ａ）の含有量が、樹脂（Ａ）と樹脂（Ｂ）の合計を１００質量部として５０質量部超えである場合、剥離力を軽くし、さらに耐熱性を向上させることができるとともに、加熱後と加熱前の剥離力の差が非常に少なく、残留接着率にも優れている。

[0156] また、第２の実施形態において、剥離力を軽くし、さらに耐熱性を向上させる観点から、表面層中の変性アクリル系樹脂（Ａ）の好ましい含有量（％）としては、例えば、５０質量％以上、６０質量％以上、７０質量％以上、８０質量％以上、９０質量％以上などが挙げられる。

[0157] 変性アクリル系樹脂（Ａ）を得る方法としては、第１の実施形態での説明と同じ方法が採用できる。

[0158] ＜樹脂（Ｂ）＞

第２の実施形態において、表面層を形成する樹脂成分は、変性アクリル系樹脂（Ａ）とともに、変性アクリル系樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）を含んでいることが好ましい。

[0159] 第２の実施形態において、表面層に当該樹脂（Ｂ）を含有することにより、変性アクリル系樹脂（Ａ）との相溶性の違いを利用して、変性アクリル系樹脂（Ａ）のアルキル基を表面に偏析させやすく、結果として剥離力を軽くし、さらに耐熱性を向上させる。

[0160] 第２の実施形態において、樹脂（Ｂ）としては、特に限定されないが、好ましくはポリエステル樹脂及びアクリル樹脂からなる群から選ばれた少なくとも１種が挙げられる。なかでも、樹脂（Ｂ）としてポリエステル樹脂がより好ましい。ポリエステル樹脂及びアクリル樹脂についての説明は、第１の実施形態での説明と同じである。

[0161] 変性アクリル系樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）は、後述する架橋剤（Ｄ）と反応するために、反応性官能基を有することが好ましい。特に、当該反応性官能基としては、カルボキシル基及びヒドロキシ基からなる群から選ばれた少なくとも一種であることが好ましい。第２の実施形態において、樹脂（Ｂ）がヒドロキシ基を有する場合、その樹脂（Ｂ）の水酸基価は、５～５００ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましく、１０～３００ｍｇＫＯＨ／ｇであることがより好ましく、１０～１００ｍｇＫＯＨ／ｇであることがさらに好ましく、１０～４０ｍｇＫＯＨ／ｇが特に好ましい。樹脂（Ｂ）の水酸基価が前記各好ましい範囲内である場合、後述の架橋剤（Ｄ）による架橋網目構造の密度が適度になるため剥離力がより軽くなる。特に、樹脂（Ｂ）が、水酸基価が前記各好ましい範囲内のポリエステル樹脂である場合、上記傾向が強いものとなる。

[0162] 樹脂（Ｂ）の数平均分子量については、第１の実施形態と同じである。

[0163] 第２の実施形態において、表面層中の前記樹脂（Ｂ）は、ガラス転移温度（Ｔｇ）が５５℃以上であることが好ましい。また、前記ガラス転移温度は

５８℃以上がより好ましい。表面層中の前記樹脂（Ｂ）のガラス転移温度が上記各好ましい範囲内である場合、より剥離力が軽くなり、かつ耐熱性が向上する。特に、樹脂（Ｂ）が、ガラス転移温度が前記各好ましい範囲内のポリエステル樹脂である場合、上記傾向が強いものとなる。表面層中の前記樹脂（Ｂ）のガラス転移温度は、１００℃以下が好ましく、９０℃以下がより好ましく、８０℃以下がさらに好ましく、７０℃以下が特に好ましい。

[0164] 第２の実施形態において、表面層中の樹脂（Ｂ）の含有量は限定的ではないが、剥離力を軽くし、さらに耐熱性を向上させる観点から、表面層を構成する樹脂（Ａ）と樹脂（Ｂ）の合計を１００質量部として、２質量部以上であることが好ましく、３質量部以上であることがより好ましく、１０質量部以上であることがさらに好ましく、２０質量部以上であることがさらに一層好ましく、３０質量部以上であることが特に好ましく、４０質量部以上であることが特段好ましい。また、同様の観点から、表面層を構成する樹脂（Ａ）と樹脂（Ｂ）の合計を１００質量部として、５０質量部未満が好ましく、４８質量部以下がより好ましく、４５質量部以下であることがさらに好ましい。ここで、前記樹脂（Ｂ）の含有量が、樹脂（Ａ）と樹脂（Ｂ）の合計を１００質量部として５０質量部未満であるということは、前記樹脂（Ｂ）の質量部をM_A、と前記樹脂（Ｂ）の質量部をM_Bとした場合において、$1 < M_A / M_B$であることと同義である。また、同様に、前記樹脂（Ｂ）の含有量が４８質量部以下であることは１．０８３≦M_A / M_Bであること、４５質量部以下であることは１．２２２≦M_A / M_Bであること、３質量部以上であることは$M_A / M_B \leqq 32.333$であることと、それぞれ同義である。前記樹脂（Ｂ）の含有量が、樹脂（Ａ）と樹脂（Ｂ）の合計を１００質量部として５０質量部未満である場合、剥離力を軽くし、さらに耐熱性を向上させることができるとともに、加熱後と加熱前の剥離力の差が非常に少なく、残留接着率にも優れている。

[0165] ＜架橋剤（Ｄ）＞

第２の実施形態において、表面層を形成する樹脂成分は、変性アクリル系

樹脂（Ａ）及び樹脂（Ｂ）とともに、架橋剤（Ｄ）を含んでいることが好ましい。架橋剤（Ｄ）は、変性アクリル系樹脂（Ａ）同士、樹脂（Ｂ）同士、または変性アクリル系樹脂（Ａ）と樹脂（Ｂ）とを架橋する機能を有する。架橋剤（Ｄ）は、一種又は二種以上を組み合わせて使用することができる。

[0166] 第２の実施形態において、架橋剤（Ｄ）は、限定的ではないが、例えば、多官能アミノ化合物、イソシアネート化合物（モノイソシアネート、ジイソシアネート、多官能イソシアネート等を包含する）、多官能エポキシ化合物、多官能金属化合物又はジアルデヒドであることが好ましい。第２の実施形態において、架橋剤（Ｄ）は多官能アミノ化合物が好ましく、メラミン化合物であることがさらに好ましい。前記メラミン化合物は、アミノ基の水素原子が全てアルコキシアルキル基及びアルカノール基の少なくとも一方で置換された構造を有しているメラミン化合物が特に好ましい。前記特に好ましいとされるメラミン化合物は、アルコキシアルキル基及びアルカノール基からなる群より選択された少なくとも１種のみをアミノ基の置換基として備えているともいえる。また、前記特に好ましいとされるメラミン化合物は、トリアジン環に３つのアミノ基が結合した構成単位を有しており、第２の実施形態において、３つのアミノ基に結合する合計６つの置換基は、アルコキシアルキル基及びアルカノール基からなる群より選択された少なくとも１種のみであり、水素原子などの他の置換基を有していないともいえる。

[0167] より具体的には、前記特に好ましいとされるメラミン化合物は、前記一般式（ＩＶ）で表すことができる。一般式（ＩＶ）で表されるメラミン化合物についての説明は、第１の実施形態での説明と同じである。

[0168] 第２の実施形態において、剥離力を軽くし、さらに耐熱性を向上させる観点から、前記特に好ましいとされるメラミン化合物は、一般式（ＩＶ）において、６つの置換基Ｒのうち、少なくとも１つがアルコキシアルキル基であることが好ましく、３つ以上がアルコキシアルキル基であることがより好ましく、６つ全てがアルコキシアルキル基であることが特に好ましい。また、一般式（ＩＶ）において、６つの置換基Ｒのうち、アルカノール基は、５つ

以下であることが好ましく、３つ以下であることがより好ましく、０であることがさらに好ましい。即ち、メラミン化合物としては、構成単位あたり３つ結合しているアミノ基の置換基Ｒ（６つのアミノ基の置換基Ｒ）の全てが、メトキシメチル基又はメチロール基のいずれかであり、且つ、前記置換基Ｒの１つ以上がメチロール基であるメラミン化合物は好ましい態様である。

[0169] 第２の実施形態の前記特に好ましいとされるメラミン化合物において、アルコキシアルキル基の炭素数は２～５が好ましく、２がさらに好ましい。アルコキシアルキル基の好ましい具体例としては、プロポキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシメチル基などが挙げられ、これらの中でも特にメトキシメチル基が好ましい。また、アルカノール基の炭素数は１～３が好ましく、１がさらに好ましい。アルカノール基の好ましい具体例としては、プロパノール基（３－ヒドロキシプロピル基）、エチロール基（２－ヒドロキシエチル基）、メチロール基（ヒドロキシメチル基）などが挙げられ、これらの中でも特にメチロール基が好ましい。

[0170] メラミン化合物の平均ｎ量数としては、第１の実施形態での説明と同じである。

[0171] 第２の実施形態において、剥離力を軽くし、さらに耐熱性を向上させる観点から、メラミン化合物は、前記一般式（Ｖ）で表される化合物であることが特に好ましい。一般式（Ｖ）で表されるメラミン化合物についての説明は、第１の実施形態での説明と同じである。

[0172] なお、第２の実施形態において、表面層を形成する樹脂成分には、架橋剤（Ｄ）として前記特に好ましいとされるメラミン化合物とは異なる他の架橋剤が含まれていてもよい。当該樹脂成分に含まれる架橋剤は、架橋剤（Ｄ）として前記特に好ましいとされるメラミン化合物のみであることが好ましい。

[0173] 他の架橋剤としては、限定的ではないが、例えば、前記特に好ましいとされるメラミン化合物とは異なる多官能アミノ化合物、イソシアネート化合物（モノイソシアネート、ジイソシアネート、多官能イソシアネート等を包含

する）、多官能エポキシ化合物、多官能金属化合物又はジアルデヒドなどが挙げられる。

[0174] 前記特に好ましいとされるメラミン化合物とは異なる多官能アミノ化合物としては、尿素化合物、ベンゾグアナミン化合物、ジアミン類などが挙げられる。これらの多官能アミノ化合物についての具体例は、第１の実施形態で記載した具体例と同じである。

[0175] 第２の実施形態の表面層において、架橋剤（Ｄ）の含有量は、剥離力を軽くし、さらに耐熱性を向上させる観点から、変性アクリル系樹脂（Ａ）及び変性アクリル系樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）の合計１００質量部に対して、３質量部以上であることが好ましく、４質量部以上であることがより好ましく、５質量部以上であることがさらに好ましい。また、同様の観点から、変性アクリル系樹脂（Ａ）及び変性アクリル系樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）の合計１００質量部に対して、３０質量部以下であることが好ましく、２０質量部以下であることがより好ましく、１０質量部以下であることがさらに好ましい。

[0176] ＜その他の成分＞

［添加剤］

第２の実施形態において、表面層及び基材層には、それぞれ、主成分である樹脂成分に加えて、さらに、必要に応じて少なくとも１種の添加剤が含まれていてもよい。添加剤についての説明は、第１の実施形態での説明と同じである。

[0177] また、第２の実施形態において、電気部品等に悪影響を及ぼさないように、表面層にシリコーン化合物を実質的に含有しないことが好ましい。なお、シリコーン化合物を実質的に含有しないとは、シリコーン化合物の量が、好ましくは、５００μｇ／ｇ以下、より好ましくは、１００μｇ／ｇ以下のことをいう。

[0178] 第２の実施形態の表面層の厚みは、剥離性を高めやすい観点から、好ましくは０．０１μｍ以上であり、より好ましくは０．０５μｍ以上であり、さ

らに好ましくは０．１μｍ以上であり、特に好ましくは０．１８μｍである。表面層の厚みは、ポリマー成分の基材層への移行の観点から、好ましくは３μｍ以下であり、より好ましくは１．５μｍ以下であり、より好ましくは１μｍ以下である。表面層の厚みは、第１の実施形態と同じ方法を用いて観測され、具体的には実施例に記載の方法によって測定される。

[0179] 〔表面層の作製方法〕

第２の実施形態において、表面層は、第１の実施形態と同じく、基材層上に、表面層を形成する樹脂成分を積層することにより形成することができる。第２の実施形態の表面層の作製方法の好適な態様は、第１の実施形態と同じである。

[0180] また、第２の実施形態の剥離性フィルムについても、第１の実施形態と同じく、延伸されても延伸されなくてもよいが、良好な軽い剥離性を得やすい観点から、表面層は無延伸であることが好ましい。

[0181] 〔剥離性フィルム表面の粗面化〕

第２の実施形態において、剥離性フィルムの表面に、剥離性フィルムとして用いる場合の貼り合わせ等に支障が無い範囲で、巻き適性を向上させる微細な表面粗さを付与してもよい。剥離性フィルム表面に微細な凹凸を与える方法としては、第１の実施形態と同じく、公知の各種粗面化方法を採用することができる。

[0182] 第２の実施形態の剥離性フィルムは、Ｔ字ピール剥離力が非常に軽い（非常に低い）。剥離性フィルムの被着体に対する密着性を高めやすい観点から、第２の実施形態の剥離性フィルムのＴ字ピール剥離力は、好ましくは０．０１Ｎ／２５ｍｍ以上、より好ましくは０．０２Ｎ／２５ｍｍ以上、さらに好ましくは０．０５Ｎ／２５ｍｍ以上である。また、第２の実施形態の剥離性フィルムのＴ字ピール剥離力は、剥離性を高めやすい観点から、好ましくは０．４０Ｎ／２５ｍｍ以下であり、より好ましくは０．３０Ｎ／２５ｍｍ以下であり、さらに好ましくは０．２５Ｎ／２５ｍｍ以下であり、特に好ましくは０．２２Ｎ／２５ｍｍ以下である。剥離性フィルムのＴ字ピール剥離

力は、第１の実施形態で説明した方法により測定される。なお、第２の実施形態の剥離性フィルムの後述する加熱後のＴ字ピール剥離力の好ましい範囲は、前記加熱前の前記Ｔ字ピール剥離力の各好ましい範囲と同様である。

[0183] また、第２の実施形態の剥離性フィルムの加熱後Ｔ字ピール剥離力は、加熱前Ｔ字ピール剥離力との差が少ないことが好ましく、（加熱後Ｔ字ピール剥離力）－（加熱前Ｔ字ピール剥離力）の値は、－０．２０～＋０．２０が好ましく、－０．１０～＋０．１０がより好ましく、－０．０８～＋０．０５がさらに好ましく、－０．０４～＋０．０２が特に好ましい。剥離性フィルムの加熱後Ｔ字ピール剥離力は、第１の実施形態で説明した方法により測定される。

[0184] 〔剥離性フィルムの厚み〕

第２の実施形態の剥離性フィルムの厚みについての説明は、第１の実施形態の剥離性フィルムの厚みについての説明と同じである。

[0185] 第２の実施形態の剥離性フィルムは、良好な剥離性を有すると共に、熱処理された後においても上記良好な剥離性を維持するため、剥離用のフィルムとして優れている。第２の実施形態の剥離性フィルムは、工業分野及び医療分野など、第１の実施形態において説明したのと同じ用途・方法において広く使用することができる。

実施例

[0186] 以下に実施例及び比較例を示して本発明を詳細に説明する。但し、本発明は実施例に限定されるものではない。以下の実施例１Ａ～１５Ａは、第１の実施形態の具体例であり、実施例１Ｂ～４Ｂは、第２の実施形態の具体例である。なお、特記しない限り、部及び％はそれぞれ「質量部」及び「質量％」を示す。

[0187] 〔測定方法及び評価方法〕

実施例及び比較例における、各種測定方法及び評価方法は、次のとおりである。

[0188] 〔表面層の厚み〕

試料を切り出し後、試料表面にＯｓコーティングを施し、樹脂包埋した。次にダイヤモンドナイフ装着のウルトラミクロトームでトリミング・面出し及び超薄切片作製後、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）観察を行なった。

切片作成装置：ウルトラミクロトーム（ライカ株式会社製ＬＥＩＣＡ　ＥＭ　ＵＣ７）

ナイフ；ＤＩＡＴＯＭＥ社製ＵＬＴＲＡＤＲＹ観察装置：ＴＥＭ（株式会社日立ハイテクノロジーズ製ＨＴ７７００型）

加速電圧：１００ｋＶ

写真倍率：×３００，０００倍

[0189] 〔基材層及び剥離性フィルムの厚み〕

剥離性フィルム及び基材層の厚みは、マイクロメーター（ＪＩＳ　Ｂ－７５０２）を用いて、ＪＩＳ　Ｃ－２１５１に準拠して測定した。

[0190] 〔Ｘ線電子分光（ＸＰＳ）分析〕

Ａｒイオンスパッタリングによって表面層を最表面側から削りながらＸＰＳ分析を実施し、剥離性フィルムの表面層から基材層に向けて垂直に深さ５ｎｍの位置に存在する全元素含有量に対する、当該位置に存在する炭素の含有量の比M_{c5}（ａｔｏｍｉｃ％）を下記の条件で測定した。

測定器：Ｘ線電子分光（ＸＰＳ）測定器　ＥＳＣＡ　ＬＡＢ２５０（Ｔｈｅｒｍｏ　ＶＧ　ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ社製）

測定モード：モノクロメータ、Ｘ線源：Ａｌ、測定面積：５００μｍφ

測定元素：炭素（Ｃ）

スパッタリングの条件は以下の通りで実施した。

照射イオン：アルゴン（Ａｒ）、電流値：２．５（μＡ）、電圧：１２０（Ｖ）、スパッタレート：０．１（ｎｍ／ｓｅｃ）

[0191] 〔ＸＰＳ深さ方向分析〕

Ａｒイオンスパッタリングによって表面層を最表面側から削りながらＸＰＳ分析を実施し、表面層中の最表面から基材層に向けて垂直に深さ４０ｎｍの位置に存在する全元素含有量に対する炭素の含有量比M_{C40}（ａｔｏｍｉｃ％

）を測定した。ＸＰＳの測定条件は、上記M_{C5}の測定条件のときと同様である。

[0192]〔Ｔ字ピール剥離力〕

剥離性フィルムの表面層側のフィルム表面に幅５０ｍｍ×長さ２００ｍｍのポリエステル粘着テープ（日東電工株式会社製ＮＯ．３１Ｂテープ、アクリル系粘着剤）を、２ｋｇのローラーを２往復させることにより貼付し、処理前貼付品を得た。

次いで、当該貼付品に対して、５ＫＰａの荷重となるように錘を載せ、７０℃で湿度５０％の環境下で、２０時間静置した。

次に、室温の環境下で、得られた各処理後貼付品を２５ｍｍ幅に切り出した試料を各測定試料とし、剥離試験機（ミネベア株式会社製　万能引張試験機　テクノグラフＴＧＩ－１ｋＮ）を用いて、１０００ｍｍ／分の速度でＴ字ピール剥離試験を行い、その際の剥離力を計測した。測定は、それぞれ３回行い、その平均値を各剥離性フィルムのＴ字ピール剥離力（加熱前Ｔ字ピール剥離力）とした。結果を表１に示す。

[0193]〔加熱後Ｔ字ピール剥離力〕

剥離性フィルムの表面層側のフィルム表面に幅５０ｍｍ×長さ２００ｍｍのポリエステル粘着テープ（日東電工株式会社製ＮＯ．３１Ｂテープ、アクリル系粘着剤）を、２ｋｇのローラーを２往復させることにより貼付し、処理前貼付品を得た。

次いで、当該貼付品に対して１６０℃で９０秒間の加熱処理をした。なお、当該加熱処理においては、熱風乾燥機を使用した。ここで、１６０℃で９０秒間の加熱処理とは、１６０℃に設定された熱風乾燥機中に当該貼付品を載置したことを意味する。

次いで、当該貼付品に対して、５ＫＰａの荷重となるように錘を載せ、７０℃で湿度５０％の環境下で、２０時間静置した。次に、前記の〔Ｔ字ピール剥離力〕におけるＴ字ピール剥離力の測定方法及び算出方法と同様の方法により、加熱後Ｔ字ピール剥離力を得た。結果を表１に示す。

[0194] 〔残留接着率評価〕

前記の〔Ｔ字ピール剥離力〕において、各剥離性フィルムの表面層側のＴ字ピール剥離力を測定した際に使用したポリエステル粘着テープ（前記測定の際に剥離した後のポリエステル粘着テープ）を、それぞれ、ステンレス鋼板（ＳＵＳ板）上に２ｋｇのローラーを２往復させることにより貼付した。次に、前記貼付して得られたステンレス鋼板を有する貼付品に対して、１０００ｍｍ／分の速度でＴ字ピール剥離試験を行い、その際の剥離力（Ｘ）を計測した。

一方、前記の〔Ｔ字ピール剥離力〕において、剥離性フィルムの表面層側のフィルム表面の代わりに、テフロン（登録商標）シート（中興化成工業株式会社製　スカイブドテープＭＳＦ－１００　厚み１００μｍ）の表面にポリエステル粘着テープを貼付したこと以外は、同様にして、Ｔ字ピール剥離試験を行い、さらに当該剥離試験によって剥離した後のポリエステル粘着テープを、ステンレス鋼板（ＳＵＳ板）上に２ｋｇのローラーを２往復させることにより貼付した。次に、前記貼付して得られたステンレス鋼板を有する貼付品に対して、１０００ｍｍ／分の速度でＴ字ピール剥離試験を行い、その際の剥離力（Ｙ）を計測した。

次いで、下記式によって残留接着率を求めた。残留接着率が小さいほど、剥離性フィルムの表面層の成分が、ポリエステル粘着テープに移行しやすいと評価される。残留接着率が１００％である場合、テフロン（登録商標）シートの表面の成分がポリエステル粘着テープに移行しない程度と同程度に、剥離性フィルムの表面層の成分もポリエステル粘着テープに移行していないことを意味し、第１の実施形態に係る剥離性フィルムとして最も好ましい。結果を表１に示す。

残留接着率（％）＝（Ｘ）／（Ｙ）×１００

[0195] 第１の実施形態及び第２の実施形態に係る剥離性フィルムでは、残留接着率は、それぞれ、８４％以上が好ましく、８７％以上がより好ましく、９０％以上がさらに好ましく、９３％以上がよりさらに好ましく、９７％以上が

特に好ましい。残留接着率は１００％であってよい。

[0196] ＜実施例１Ａ＞

攪拌機、窒素導入管、温度計及び冷却管を備えた１リットルのフラスコに、単量体ａとしてラウリルアクリレート（ＬＡ）９９質量部、単量体ｂとして２－ヒドロキシエチルアクリレート（ＨＥＡ）１質量部、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）０．２質量部、トルエン１００質量部、酢酸エチル１００質量部を添加した。次に、前記フラスコ内において、窒素気流下、８０℃で２時間重合反応を行い、さらにアゾビスイソブチロニトリル１．０質量部を加えた上で２時間重合を行い、アルキルアクリレート－ＨＥＡ共重合体（以下、「変性アクリル系樹脂（Ａ）」という）含有溶液（固形分３０質量％）を得た。得られた変性アクリル系樹脂（Ａ）の重量平均分子量は１０．５×10^4であった。

また、樹脂（Ｂ）であるポリエステル樹脂αとしてバイロン（登録商標）Ｍ８０２（東洋紡績社製、数平均分子量（Ｍｎ）：３×10^3、水酸基価：３７ｍｇＫＯＨ／ｇ　固形分７０質量％）、前述の一般式（Ｖ）で示されるメラミン架橋剤（Ｄ）（後述のタイプＦ）としてニカラック（登録商標）ＭＷ－３０ＭＬＦ（日本カーバイド工業株式会社製、平均１．３量体　９８質量％）、酸触媒（Ｅ）としてドライヤー９００（日立化成株式会社製　パラトルエンスルホン酸　５０質量％）を、それぞれ用意した。

次に、変性アクリル系樹脂（Ａ）含有溶液、変性アクリル系樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）、及びメラミン架橋剤（Ｄ）を、トルエン：メチルエチルケトン（ＭＥＫ）＝３０：７０（質量比）の混合溶媒に混合し攪拌した後、さらに酸触媒（Ｅ）を混合し攪拌した。ここで、前記変性アクリル系樹脂（Ａ）含有溶液、樹脂（Ｂ）、メラミン架橋剤（Ｄ）、及び酸触媒（Ｅ）について、それぞれ固形分換算で、前記変性アクリル系樹脂（Ａ）５６質量部、前記ポリエステル樹脂４４質量部、前記メラミン架橋剤６質量部、前記酸触媒（Ｅ）０．７質量部となるように混合し攪拌した。これにより、固形分濃度４．４質量％、酸触媒濃度０．０３質量％の塗工液１を得た。

次に、基材層として、厚さ３８μｍの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（二軸延伸ＰＥＴフィルム、東洋紡株式会社製「Ｅ５１００」）を用意した。

次いで、マイヤーバー（株式会社安田精機製作所製シャフト直径：６．３５ｍｍφ、ＲＯＤ　Ｎｏ．４）を用いて、当該基材層の上に前記塗工液１を塗工し、防爆型乾燥機中１４０℃で３０秒間乾燥させた。これにより、基材層及び表面層（表面層の厚み：０．２μｍ）を有する実施例１Ａの剥離性フィルムを得た。

[0197] ＜実施例２Ａ＞

前記変性アクリル系樹脂（Ａ）含有溶液、樹脂（Ｂ）、メラミン架橋剤（Ｄ）、及び酸触媒（Ｅ）について、それぞれ固形分換算で、前記変性アクリル系樹脂（Ａ）５６質量部、前記ポリエステル樹脂４４質量部、前記メラミン架橋剤６質量部、前記酸触媒（Ｅ）１．１質量部となるように混合し攪拌して塗工液２（固形分濃度２．８質量％、酸触媒濃度０．０３質量％）を得た。また、前記塗工液２については、乾燥後の厚さが０．１μｍとなるように基材層の上に塗工した。その他の操作については、実施例１Ａと同様の操作を行うことにより、実施例２Ａの剥離性フィルムを得た。

[0198] ＜実施例３Ａ＞

前記変性アクリル系樹脂（Ａ）含有溶液、樹脂（Ｂ）、メラミン架橋剤（Ｄ）、及び酸触媒（Ｅ）について、それぞれ固形分換算で、前記変性アクリル系樹脂（Ａ）７５質量部、前記ポリエステル樹脂２５質量部、前記メラミン架橋剤６質量部、前記酸触媒（Ｅ）０．７質量部となるように混合し攪拌して塗工液３（固形分濃度４．４質量％、酸触媒濃度０．０３質量％）を得た。その他の操作については、実施例１Ａと同様の操作を行うことにより、実施例３Ａの剥離性フィルムを得た。

[0199] ＜実施例４Ａ＞

前記変性アクリル系樹脂（Ａ）含有溶液、樹脂（Ｂ）、メラミン架橋剤（Ｄ）、及び酸触媒（Ｅ）について、それぞれ固形分換算で、前記変性アクリ

ル系樹脂（Ａ）９５質量部、前記ポリエステル樹脂５質量部、前記メラミン架橋剤６質量部、前記酸触媒（Ｅ）０．７質量部となるように混合し攪拌して塗工液４（固形分濃度４．４質量％、酸触媒濃度０．０３質量％）を得た。その他の操作については、実施例１Ａと同様の操作を行うことにより、実施例４Ａの剥離性フィルムを得た。

[0200] ＜実施例５Ａ＞

前記変性アクリル系樹脂（Ａ）含有溶液、樹脂（Ｂ）、メラミン架橋剤（Ｄ）、及び酸触媒（Ｅ）について、それぞれ固形分換算で、前記変性アクリル系樹脂（Ａ）３２質量部、前記ポリエステル樹脂６８質量部、前記メラミン架橋剤６質量部、前記酸触媒（Ｅ）０．７質量部となるように混合し攪拌して塗工液５（固形分濃度４．４質量％、酸触媒濃度０．０３質量％）を得た。その他の操作については、実施例１Ａと同様の操作を行うことにより、実施例５Ａの剥離性フィルムを得た。

[0201] ＜実施例６Ａ＞

前記変性アクリル系樹脂（Ａ）の重量平均分子量が８．１×１０^{4}となるように、前記アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）の使用量、及び、重合反応を行う際の温度を変更した。その他の操作については、実施例１Ａと同様の操作を行うことにより、実施例６Ａの剥離性フィルムを得た。

[0202] ＜実施例７Ａ＞

前記変性アクリル系樹脂（Ａ）の重量平均分子量が５．８×１０^{4}となるように、前記アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）の使用量、及び、重合反応を行う際の温度を変更した。その他の操作については、実施例１Ａと同様の操作を行うことにより、実施例７Ａの剥離性フィルムを得た。

[0203] ＜実施例８Ａ＞

前記変性アクリル系樹脂（Ａ）の重量平均分子量が１３．０×１０^{4}となるように、前記アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）の使用量、及び、重合反応を行う際の温度を変更した。その他の操作については、実施例１Ａと同様の操作を行うことにより、実施例８Ａの剥離性フィルムを得た。

[0204] ＜実施例９Ａ＞

攪拌機、窒素導入管、温度計及び冷却管を備えた１リットルのフラスコに、単量体ａとしてラウリルアクリレート（ＬＡ）９９．５質量部、単量体ｂとして２－ヒドロキシエチルアクリレート（ＨＥＡ）０．５質量部、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）０．２質量部、トルエン１００質量部、酢酸エチル１００質量部を添加した。次に、前記フラスコ内において、窒素気流下、８０℃で２時間重合反応を行い、さらにアゾビスイソブチロニトリル１．０質量部を加えた上で２時間重合を行い、変性アクリル系樹脂（Ａ）含有溶液（固形分３０質量％）を得た。得られた変性アクリル系樹脂（Ａ）の重量平均分子量は６．８×10^4であった。その他の操作については、実施例１Ａと同様の操作を行うことにより、実施例９Ａの剥離性フィルムを得た。

[0205] ＜実施例１０Ａ＞

攪拌機、窒素導入管、温度計及び冷却管を備えた１リットルのフラスコに、単量体ａとしてラウリルアクリレート（ＬＡ）９８．０質量部、単量体ｂとして２－ヒドロキシエチルアクリレート（ＨＥＡ）２．０質量部、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）０．２質量部、トルエン１００質量部、酢酸エチル１００質量部を添加した。次に、前記フラスコ内において、窒素気流下、８０℃で２時間重合反応を行い、さらにアゾビスイソブチロニトリル１．０質量部を加えた上で２時間重合を行い、変性アクリル系樹脂（Ａ）含有溶液（固形分３０質量％）を得た。得られた変性アクリル系樹脂（Ａ）の重量平均分子量は１０．３×10^4であった。その他の操作については、実施例１Ａと同様の操作を行うことにより、実施例１０Ａの剥離性フィルムを得た。

[0206] ＜実施例１１Ａ＞

攪拌機、窒素導入管、温度計及び冷却管を備えた１リットルのフラスコに、単量体ａとしてイソデシルアクリレート（ＩＤＡＡ）９９．０質量部、単量体ｂとして２－ヒドロキシエチルアクリレート（ＨＥＡ）１．０質量部、

開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）０．２質量部、トルエン１００質量部、酢酸エチル１００質量部を添加した。次に、前記フラスコ内において、窒素気流下、８０℃で２時間重合反応を行い、さらにアゾビスイソブチロニトリル１．０質量部を加えた上で２時間重合を行い、変性アクリル系樹脂（Ａ）含有溶液（固形分３０質量％）を得た。得られた変性アクリル系樹脂（Ａ）の重量平均分子量は１０．９×10^4であった。その他の操作については、実施例１Ａと同様の操作を行うことにより、実施例１１Ａの剥離性フィルムを得た。

[0207] ＜実施例１２Ａ＞

攪拌機、窒素導入管、温度計及び冷却管を備えた１リットルのフラスコに、単量体ａとしてステアリルアクリレート（ＳＴＡ）９９．０質量部、単量体ｂとして２－ヒドロキシエチルアクリレート（ＨＥＡ）１．０質量部、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）０．２質量部、トルエン１００質量部、酢酸エチル１００質量部を添加した。次に、前記フラスコ内において、窒素気流下、８０℃で２時間重合反応を行い、さらにアゾビスイソブチロニトリル１．０質量部を加えた上で２時間重合を行い、変性アクリル系樹脂（Ａ）含有溶液（固形分３０質量％）を得た。得られた変性アクリル系樹脂（Ａ）の重量平均分子量は７．３×10^4であった。その他の操作については、実施例１Ａと同様の操作を行うことにより、実施例１２Ａの剥離性フィルムを得た。

[0208] ＜実施例１３Ａ＞

樹脂（Ｂ）として、ポリエステル樹脂の代わりにアクリル樹脂（アクリディック（登録商標）ＷＭＧ－５２１、ＤＩＣ株式会社製、Ｔｇ＝３０℃、酸価：６．５ｍｇＫＯＨ／ｇ　固形分６０質量％）を用いたこと以外は、実施例１Ａと同様にして、実施例１３Ａの剥離性フィルムを得た。

[0209] ＜実施例１４Ａ＞

樹脂（Ｂ）であるポリエステル樹脂として、ポリエステル樹脂α（バイロン（登録商標）Ｍ８０２）の代わりに、ポリエステル樹脂β（バイロン（登

録商標）２０ＳＳ（東洋紡績社製、数平均分子量（Ｍｎ）：１７×１０^{3}、水酸基価：６ｍｇＫＯＨ／ｇ　固形分３０質量％））を用いたこと以外は、実施例１Ａと同様にして、実施例１４Ａの剥離性フィルムを得た。

[0210] ＜実施例１５Ａ＞

攪拌機、窒素導入管、温度計及び冷却管を備えた１リットルのフラスコに、単量体ａとしてラウリルアクリレート（ＬＡ）９９質量部、単量体ｂとして２－ヒドロキシエチルアクリレート（ＨＥＡ）１質量部、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）０．２質量部、トルエン１００質量部、酢酸エチル１００質量部を添加した。次に、前記フラスコ内において、窒素気流下、８０℃で２時間重合反応を行い、さらにアゾビスイソブチロニトリル１．０質量部を加えた上で２時間重合を行い、変性アクリル系樹脂（Ａ）含有溶液（固形分３０質量％）を得た。得られた変性アクリル系樹脂（Ａ）の重量平均分子量は１０．５×１０^{4}であった。

また、変性アクリル系樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）としてポリエステル樹脂α（バイロン（登録商標）Ｍ８０２（東洋紡績社製、数平均分子量（Ｍｎ）：３×１０^{3}、水酸基価：３７ｍｇＫＯＨ／ｇ　固形分７０質量％））、メラミン架橋剤（Ｄ）として後述のタイプＭ（構成単位あたり３つ結合しているアミノ基の置換基Ｒの全てが、メトキシメチル基又はメチロール基のいずれかであり、且つ、前記置換基Ｒの１つ以上がメチロール基であるメラミン化合物）であるニカラック（登録商標）ＭＳ－１１（日本カーバイド工業株式会社製、平均１．８量体　６０質量％）、酸触媒（Ｅ）としてドライヤー９００（日立化成株式会社製　ｐトルエンスルホン酸５０質量％）を、それぞれ用意した。

次に、変性アクリル系樹脂（Ａ）含有溶液、変性アクリル系樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）、及びメラミン架橋剤（Ｄ）を、トルエン：メチルエチルケトン（ＭＥＫ）＝３０：７０（質量比）の混合溶媒に混合し攪拌した後、さらに酸触媒（Ｅ）を混合し攪拌した。ここで、前記変性アクリル系樹脂（Ａ）含有溶液、変性アクリル系樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）、メラミ

ン架橋剤（Ｄ）、及び酸触媒（Ｅ）について、それぞれ固形分換算で、前記変性アクリル系樹脂（Ａ）５６質量部、前記ポリエステル樹脂４４質量部、前記メラミン架橋剤６質量部、前記酸触媒（Ｅ）１．２質量部となるように混合し攪拌した。これにより、固形分濃度２．８質量％、酸触媒濃度０．０５質量％の塗工液６を得た。

次に、基材層として、厚さ３８μｍの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（二軸延伸ＰＥＴフィルム、東洋紡株式会社製「Ｅ５１００」）を用意した。

次いで、マイヤーバー（株式会社安田精機製作所製シャフト直径：６．３５ｍｍφ、ＲＯＤ　Ｎｏ．４）を用いて、当該基材層の上に前記塗工液６を塗工し、防爆型乾燥機中１５０℃で６０秒間乾燥させた。これにより、基材層及び表面層（表面層の厚み：０．１μｍ）を有する実施例１５Ａの剥離性フィルムを得た。

[0211] ＜比較例１Ａ＞

メラミン架橋剤（Ｄ）として、後述のタイプＩＭ（構成単位あたり３つ結合しているアミノ基の置換基Ｒの全てが、メトキシメチル基、メチロール基又は水素原子のいずれかであり、且つ、前記置換基Ｒの１つ以上がメチロール基であり、且つ、前記置換基Ｒの１つ以上が水素原子である、メラミン化合物）であるニカラック（登録商標）ＭＸ－７５０（日本カーバイド工業株式会社製、平均２．２量体　８０質量％）を使用した。その他の操作については、実施例１Ａと同様の操作を行うことにより、比較例１Ａの剥離性フィルムを得た。

[0212] ＜比較例２Ａ＞

メラミン架橋剤（Ｄ）として、後述のタイプＩＭであるニカラック（登録商標）ＭＳ－００１（日本カーバイド工業株式会社製、平均５．７量体　６０質量％）を使用した。その他の操作については、実施例１Ａと同様の操作を行うことにより、比較例２Ａの剥離性フィルムを得た。

[0213] ＜比較例３Ａ＞

メラミン架橋剤（Ｄ）の代わりにニカラック（登録商標）ＭＸ－７５０を使用した。その他の操作については、実施例１５Ａと同様の操作を行うことにより、比較例４Ａの剥離性フィルムを得た。

[0214] ＜比較例４Ａ＞

メラミン架橋剤（Ｄ）の代わりにニカラック（登録商標）ＭＳ－００１を使用した。その他の操作については、実施例１５Ａと同様の操作を行うことにより、比較例５Ａの剥離性フィルムを得た。

[0215] ＜比較例５Ａ＞

前記変性アクリル系樹脂（Ａ）含有溶液、変性アクリル系樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）、メラミン架橋剤（Ｄ）、及び酸触媒（Ｅ）について、それぞれ固形分換算で、前記変性アクリル系樹脂（Ａ）３２質量部、前記ポリエステル樹脂６８質量部、前記メラミン架橋剤６質量部、前記酸触媒（Ｅ）０．７質量部となるように混合し攪拌して塗工液７（固形分濃度４．４質量％、酸触媒濃度０．０３質量％）を得た。その他の操作については、実施例１５Ａと同様の操作を行うことにより、比較例５Ａの剥離性フィルムを得た。

[0216]

[表1]

	アルキル変性ポリマーA		樹脂B	架橋剤D		A：B：D 固形分比率	酸濃度 (wt%)	乾燥条件		膜厚 (μm)	物性			
	重合比	平均分子量 Mw		品名	タイプ			温度 (℃)	時間 (秒)		剥離力 (N/25mm)	加熱後剥離力 (N/25mm)	差	残留接着率(%)
実施例1A	LA: 2HEA=99:1	10.5×10^4	ポリエステル樹脂α	MW-30MLF	F	56:44:6	0.03	140	30	0.2	0.24	0.24	0	98
実施例2A	LA: 2HEA=99:1	10.5×10^4	ポリエステル樹脂α	MW-30MLF	F	56:44:6	0.03	140	30	0.1	0.21	0.21	0	98
実施例3A	LA: 2HEA=99:1	10.5×10^4	ポリエステル樹脂α	MW-30MLF	F	75:25:6	0.03	140	30	0.2	0.23	0.23	0	95
実施例4A	LA: 2HEA=99:1	10.5×10^4	ポリエステル樹脂α	MW-30MLF	F	95:5:6	0.03	140	30	0.2	0.23	0.23	0	92
実施例5A	LA: 2HEA=99:1	10.5×10^4	ポリエステル樹脂α	MW-30MLF	F	32:68:6	0.03	140	30	0.2	0.40	0.37	-0.03	95
実施例6A	LA: 2HEA=99:1	8.1×10^4	ポリエステル樹脂α	MW-30MLF	F	56:44:6	0.03	140	30	0.2	0.18	0.18	0	95
実施例7A	LA: 2HEA=99:1	5.8×10^4	ポリエステル樹脂α	MW-30MLF	F	56:44:6	0.03	140	30	0.2	0.14	0.14	0	86
実施例8A	LA: 2HEA=99:1	13.0×10^4	ポリエステル樹脂α	MW-30MLF	F	56:44:6	0.03	140	30	0.2	0.25	0.25	0	98
実施例9A	LA: 2HEA=99.5:0.5	6.8×10^4	ポリエステル樹脂α	MW-30MLF	F	56:44:6	0.03	140	30	0.2	0.21	0.21	0	98
実施例10A	LA: 2HEA=98:2	10.3×10^4	ポリエステル樹脂α	MW-30MLF	F	56:44:6	0.03	140	30	0.2	0.25	0.25	0	98
実施例11A	IDAA: 2HEA=99:1	10.9×10^4	ポリエステル樹脂α	MW-30MLF	F	56:44:6	0.03	140	30	0.2	0.94	0.89	-0.05	96
実施例12A	STA: 2HEA=99:1	7.3×10^4	ポリエステル樹脂α	MW-30MLF	F	56:44:6	0.03	140	30	0.2	1.93	1.88	-0.05	92
実施例13A	LA: 2HEA=99:1	10.5×10^4	アクリル樹脂	MW-30MLF	F	56:44:6	0.03	140	30	0.2	0.22	0.23	0.01	100
実施例14A	LA: 2HEA=99:1	10.5×10^4	ポリエステル樹脂β	MW-30MLF	F	56:44:6	0.03	140	30	0.2	0.5	0.5	0	100
実施例15A	LA: 2HEA=99:1	10.5×10^4	ポリエステル樹脂α	MS-11	M	56:44:6	0.05	150	60	0.1	0.22	0.22	0	90
比較例1A	LA: 2HEA=99:1	10.5×10^4	ポリエステル樹脂α	MX750	IM	56:44:6	0.03	140	30	0.2	0.52	0.48	-0.04	60
比較例2A	LA: 2HEA=99:1	10.5×10^4	ポリエステル樹脂α	MS-001	IM	56:44:6	0.03	140	30	0.2	1.17	1.12	-0.05	40
比較例3A	LA: 2HEA=99:1	10.5×10^4	ポリエステル樹脂α	MX750	IM	56:44:6	0.05	150	60	0.2	0.23	0.23	0	82
比較例4A	LA: 2HEA=99:1	10.5×10^4	ポリエステル樹脂α	MS-001	IM	56:44:6	0.05	150	60	0.2	0.23	0.23	0	80
比較例5A	LA: 2HEA=99:1	10.5×10^4	ポリエステル樹脂α	MS-001	IM	32:68:6	0.05	150	60	0.2	0.76	0.98	0.22	82

[0217] 表１において、変性アクリル系樹脂（Ａ）の記号の意味は以下の通りである。

ＬＡ：ラウリルアクリレート

ＨＥＡ：２－ヒドロキシエチルアクリレート

ＩＤＡＡ：イソデシルアクリレート

ＳＴＡ：ステアリルアクリレート

[0218] なお、表１において、架橋剤Ｄとして用いたメラミン化合物について、アミノ基の置換タイプは、以下の通りである。なお、以下に記載の「アミノ基の置換基」とは、アミノ基のうちの水素原子が置換された基を意味し、上記式（ＩＶ）におけるＲを指す。前記基Ｒはアミノ基のうちの窒素原子と直接結合する基である。

・タイプＦ：構成単位あたり３つ結合しているアミノ基の置換基Ｒ（３つのアミノ基の合計で６つの置換基Ｒ）の全てがメトキシメチル基であるメラミン化合物（一般式（Ｖ）で表されるメラミン化合物）。

・タイプＭ：構成単位あたり３つ結合しているアミノ基の置換基Ｒの全てが、メトキシメチル基又はメチロール基のいずれかであり、且つ、前記置換基Ｒの１つ以上がメチロール基であるメラミン化合物。

・タイプＩＭ：構成単位あたり３つ結合しているアミノ基の置換基Ｒの全てが、メトキシメチル基、メチロール基又は水素原子のいずれかであり、且つ、前記置換基Ｒの１つ以上がメチロール基であり、且つ、前記置換基Ｒの１つ以上が水素原子である、メラミン化合物。

[0219] 実施例１Ａ～１５Ａの剥離性フィルムは、上記の通り、加熱後と加熱前の剥離力の差が非常に少なく、残留接着率にも優れていることがわかった。さらには、実施例１Ａ～１５Ａの剥離性フィルムは、（加熱前の）Ｔ字ピール剥離力が低く、且つ、加熱後のＴ字ピール剥離力が低い。そのため、実施例１Ａ～１５Ａを包含する第１の実施形態に係るフィルムは、特に、電子部品若しくは電子基板の製造工程、又は繊維強化プラスチック等の熱硬化性樹脂部材の製造工程等に使用される剥離フィルム等として好適に使用できる。

[0220] ＜実施例１Ｂ＞

攪拌機、窒素導入管、温度計及び冷却管を備えた１リットルのフラスコに、単量体ａとしてラウリルアクリレート（ＬＡ）９９質量部、単量体ｂとして２－ヒドロキシエチルアクリレート（ＨＥＡ）１質量部、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）０．２質量部、トルエン１００質量部、酢酸エチル１００質量部を添加した。次に、前記フラスコ内において、窒素気流下、８０℃で２時間重合反応を行い、さらにアゾビスイソブチロニトリル０．２質量部を加えた上で２時間重合を行い、変性アクリル系樹脂（Ａ）含有溶液（固形分３０質量％）を得た。得られた変性アクリル系樹脂（Ａ）の重量平均分子量は１０．５×10^4であった。

また、変性アクリル系樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）としてポリエステル樹脂α（バイロン（登録商標）Ｍ８０２（東洋紡績社製、数平均分子量（Ｍｎ）：３×10^3、水酸基価：３７ｍｇＫＯＨ／ｇ　固形分７０質量％、Ｔｇ＝６０℃）、メラミン架橋剤（Ｄ）として構成単位あたり３つ結合しているアミノ基の置換基Ｒ（即ち６つのアミノ基の置換基Ｒ）の全てが、メトキシメチル基又はメチロール基のいずれかであり、且つ、前記置換基Ｒの１つ以上がメチロール基であるメラミン化合物であるニカラック（登録商標）ＭＳ－１１（日本カーバイド工業株式会社製、平均１．８量体　６０質量％）、酸触媒（Ｅ）としてドライヤー９００（日立化成株式会社製　ｐトルエンスルホン酸５０質量％）を、それぞれ用意した。

次に、変性アクリル系樹脂（Ａ）含有溶液、変性アクリル系樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）、及びメラミン架橋剤（Ｄ）を、トルエン：メチルエチルケトン（ＭＥＫ）＝３０：７０（質量比）の混合溶媒に混合し攪拌した後、さらに酸触媒（Ｅ）を混合し攪拌した。ここで、前記変性アクリル系樹脂（Ａ）含有溶液、変性アクリル系樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）、メラミン架橋剤（Ｄ）、及び酸触媒（Ｅ）について、それぞれ固形分換算で、前記変性アクリル系樹脂（Ａ）５６質量部、前記ポリエステル樹脂４４質量部、前記メラミン架橋剤６質量部、前記酸触媒（Ｅ）１．２質量部となるように

混合し攪拌した。これにより、固形分濃度４．４質量％、酸触媒濃度０．０５質量％の塗工液１を得た。

次に、基材層として、厚さ３８μｍの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（二軸延伸ＰＥＴフィルム、東洋紡株式会社製「Ｅ５１００」）を用意した。

次いで、マイヤーバー（株式会社安田精機製作所製シャフト直径：６．３５ｍｍφ、ＲＯＤ　Ｎｏ．４）を用いて、当該基材層の上に前記塗工液１を塗工し、防爆型乾燥機中１５０℃で６０秒間乾燥させた。これにより、基材層及び表面層（表面層の厚み：０．２μｍ）を有する実施例１Ｂの剥離性フィルムを得た。

[0221] ＜実施例２Ｂ＞

前記変性アクリル系樹脂（Ａ）含有溶液、樹脂（Ｂ）、メラミン架橋剤（Ｄ）、及び酸触媒（Ｅ）について、それぞれ固形分換算で、前記変性アクリル系樹脂（Ａ）７５質量部、前記ポリエステル樹脂（Ｂ）２５質量部、前記メラミン架橋剤（Ｄ）６質量部、前記酸触媒（Ｅ）１．１質量部となるように混合し攪拌して塗工液２（固形分濃度４．４質量％、酸触媒濃度０．０５質量％）を得た。その他の操作については、実施例１Ｂと同様の操作を行うことにより、実施例２Ｂの剥離性フィルムを得た。

[0222] ＜実施例３Ｂ＞

前記変性アクリル系樹脂（Ａ）含有溶液、樹脂（Ｂ）、メラミン架橋剤（Ｄ）、及び酸触媒（Ｅ）について、それぞれ固形分換算で、前記変性アクリル系樹脂（Ａ）９５質量部、前記ポリエステル樹脂（Ｂ）５質量部、前記メラミン架橋剤（Ｄ）６質量部、前記酸触媒（Ｅ）１．２質量部となるように混合し攪拌して塗工液３（固形分濃度４．４質量％、酸触媒濃度０．０５質量％）を得た。その他の操作については、実施例１Ｂと同様の操作を行うことにより、実施例３Ｂの剥離性フィルムを得た。

[0223] ＜実施例４Ｂ＞

樹脂（Ｂ）としてポリエステル樹脂（バイロン（登録商標）Ｍ８０２）に

代えて、アクリル樹脂（アクリディック（登録商標）ＷＭＧ－５２１、ＤＩＣ株式会社製、Ｔｇ＝３０℃、酸価：６．５ｍｇＫＯＨ／ｇ　固形分６０質量％）を用いたこと以外は、実施例１Ｂと同様にして、実施例４Ｂの剥離性フィルムを得た。

[0224] ＜比較例１Ｂ＞

前記変性アクリル系樹脂（Ａ）含有溶液、樹脂（Ｂ）、メラミン架橋剤（Ｄ）、及び酸触媒（Ｅ）について、それぞれ固形分換算で、前記変性アクリル系樹脂（Ａ）３２質量部、前記ポリエステル樹脂（Ｂ）６８質量部、前記メラミン架橋剤（Ｄ）６質量部、前記酸触媒（Ｅ）１．２質量部となるように混合し攪拌して塗工液４（固形分濃度４．４質量％、酸触媒濃度０．０５質量％）を得た。その他の操作については、実施例１Ｂと同様の操作を行うことにより、比較例１Ｂの剥離性フィルムを得た。

[0225] ＜比較例２Ｂ＞

前記変性アクリル系樹脂（Ａ）含有溶液、樹脂（Ｂ）、メラミン架橋剤（Ｄ）、及び酸触媒（Ｅ）について、それぞれ固形分換算で、前記変性アクリル系樹脂（Ａ）１０質量部、前記ポリエステル樹脂（Ｂ）９０質量部、前記メラミン架橋剤（Ｄ）６質量部、前記酸触媒（Ｅ）１．２質量部となるように混合し攪拌して塗工液５（固形分濃度４．４質量％、酸触媒濃度０．０５質量％）を得た。その他の操作については、実施例１Ｂと同様の操作を行うことにより、比較例２Ｂの剥離性フィルムを得た。

[0226] ＜比較例３Ｂ＞

前記変性アクリル系樹脂（Ａ）含有溶液、樹脂（Ｂ）、メラミン架橋剤（Ｄ）、及び酸触媒（Ｅ）について、それぞれ固形分換算で、前記変性アクリル系樹脂（Ａ）０質量部、前記ポリエステル樹脂（Ｂ）１００質量部、前記メラミン架橋剤（Ｄ）６質量部、前記酸触媒（Ｅ）１．２質量部となるように混合し攪拌して塗工液６（固形分濃度４．４質量％、酸触媒濃度０．０５質量％）を得た。その他の操作については、実施例１Ｂと同様の操作を行うことにより、比較例３Ｂの剥離性フィルムを得た。

[0227] ＜比較例４Ｂ＞

前記変性アクリル系樹脂（Ａ）含有溶液、樹脂（Ｂ）、メラミン架橋剤（Ｄ）、及び酸触媒（Ｅ）について、それぞれ固形分換算で、前記変性アクリル系樹脂（Ａ）４６質量部、前記ポリエステル樹脂（Ｂ）５４質量部、前記メラミン架橋剤（Ｄ）６質量部、前記酸触媒（Ｅ）１．２質量部となるように混合し攪拌して塗工液７（固形分濃度４．４質量％、酸触媒濃度０．０５質量％）を得た。その他の操作については、実施例１Ｂと同様の操作を行うことにより、比較例４Ｂの剥離性フィルムを得た。

[0228] 実施例１Ｂ～４Ｂ並びに比較例１Ｂ～４Ｂで得たフィルムの、

（ｉ） M_{C5}／M_{C40}（ここで、M_{C5}は表面層中の最表面から基材層に向けて垂直に深さ５ｎｍの位置に存在する全元素含有量に対する炭素の含有量の比率を示す。M_{C5}は単に深さ５ｎｍの炭素元素比ともいう。また、M_{C40}は表面層中の最表面から基材層に向けて垂直に深さ４０ｎｍの位置に存在する全元素含有量に対する炭素の含有量の比率を示す。M_{C40}は単に深さ４０ｎｍの炭素元素比ともいう。）

（ｉｉ） M_A／M_B（ここで、M_Aは、表面層中に含まれる、上記構造式（Ｉ）で表される構成単位を含む変性アクリル系樹脂（Ａ）の質量部であり、M_Bは表面層中に含まれるポリエステル樹脂（Ｂ）の質量部である。上記M_A及びM_Bはいずれも固形分換算である。）

（ｉｉｉ） Ｔ字ピール剥離力

（ｉｖ） 耐熱性評価（加熱後Ｔ字ピール剥離力）

（ｖ） 剥離力差（加熱後Ｔ字ピール剥離力－加熱前Ｔ字ピール剥離力）

（ｖｉ） 残留接着率

の結果を表２に示す。なお、上記（ｖ）剥離力差は、上記（ｉｖ）と上記（ｉｉｉ）との差で算出される。

[0229]

[表2]

		実施例1B	実施例2B	実施例3B	実施例4B	比較例1B	比較例2B	比較例3B	比較例4B
表面層	樹脂（B）	ポリエステル樹脂	ポリエステル樹脂	ポリエステル樹脂	アクリル樹脂	ポリエステル樹脂	ポリエステル樹脂	ポリエステル樹脂	ポリエステル樹脂
	M_{C5}	98.0	98.2	98.4	98.5	97.2	96.5	96.6	97.6
	M_{C5}/M_{C40}	1.06	1.04	1.02	1.06	1.05	1.04	1.00	1.05
	M_A（樹脂（A）の質量部）（固形分換算）	56	75	95	56	32	10	0	46
	M_B（樹脂（B）の質量部）（固形分換算）	44	25	5	44	68	90	100	54
	M_A/M_B	1.273	3	19	1.273	0.471	0.111	0	0.852
	T字ピール剥離力 [N/25mm]	0.22	0.23	0.23	0.19	0.76	3.78	11.62	0.41
	耐熱性評価（加熱後T字ピール剥離力）[N/25mm]	0.22	0.23	0.23	0.19	0.98	5.05	11.41	0.45
	剥離力差(加熱後－加熱前)	0	0	0	0	0.22	1.27	-0.21	0.04
	残留接着率（%）	86	89	87	100	88	88	100	86

[0230] 実施例１Ｂ～４Ｂの剥離性フィルムは、上記の通り、（加熱前の）Ｔ字ピ

ール剥離力が低く、且つ、加熱後のＴ字ピール剥離力が低い。さらには、実施例１Ｂ～４Ｂの剥離性フィルムは、加熱後と加熱前の剥離力の差が非常に少なく、残留接着率にも優れていることがわかった。そのため、実施例１Ｂ～４Ｂを包含する第２の実施形態に係るフィルムは、特に、電子部品若しくは電子基板の製造工程、又は繊維強化プラスチック等の熱硬化性樹脂部材の製造工程等に使用される剥離フィルム等として好適に使用できる。

請求の範囲

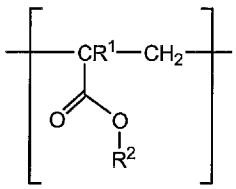
[請求項1] 基材層上に表面層を有する剥離性フィルムであって、

前記表面層を形成する主成分が樹脂成分であり、

前記樹脂成分は、アルキル成分及び架橋性官能基を有する変性アクリル系樹脂（Ａ）と、前記変性アクリル系樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）と、架橋剤（Ｄ）とを含み、

前記変性アクリル系樹脂（Ａ）は、少なくとも、下記一般式（Ｉ）：

[化1]



(I)

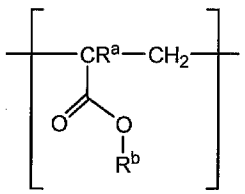
（前記一般式（Ｉ）において、R^1は、メチル基又は水素原子を示し、R^2は、炭素数１０～１８のアルキル基を示す。）

で表される構成単位を含んでおり、

前記架橋剤（Ｄ）は、アミノ基の水素原子が全てアルコキシアルキル基及びアルカノール基の少なくとも一方で置換された構造を有しているメラミン化合物である、剥離性フィルム。

[請求項2] 前記変性アクリル系樹脂（Ａ）は、下記一般式（ＩＩ）：

[化2]



(II)

[前記一般式（ＩＩ）において、R^aは、メチル基又は水素原子を示し、R^bは、$-CH_2CH_2OH$、$-CH_2-CHOH-CH_3$、$-CH_2CH_2CH_2OH$、$-CH_2-CHOH-CH_2CH_3$、$-CH_2CH_2-CHOH-CH_3$、又は$-CH_2CH_2CH_2CH_2OH$を示す。]

で表される構成単位を含んでいる、請求項１に記載の剥離性フィルム。

[請求項3] 変性アクリル系樹脂（Ａ）の重量平均分子量が、５×１０^4～１５×１０^{4}である、請求項１又は２に記載の剥離性フィルム。

[請求項4] 前記表面層中の前記樹脂（Ｂ）の含有量は、前記表面層を構成する前記変性アクリル系樹脂（Ａ）と前記樹脂（Ｂ）の合計を１００質量部として、２質量部以上である、請求項１～３のいずれかに記載の剥離性フィルム。

[請求項5] 前記表面層中の前記樹脂（Ｂ）の含有量は、前記表面層を構成する前記変性アクリル系樹脂（Ａ）と前記樹脂（Ｂ）の合計を１００質量部として、５０質量部未満である、請求項１～４のいずれかに記載の剥離性フィルム。

[請求項6] 前記アルコキシアルキル基は、炭素数が２～５であり、前記アルカノール基は、炭素数が１～３である、請求項１～５のいずれか１項に記載の剥離性フィルム。

[請求項7] 前記変性アクリル系樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）は、ポリエステル樹脂及びアクリル樹脂からなる群から選ばれた少なくとも１種である、請求項１～６のいずれか１項に記載の剥離性フィルム。

[請求項8] 基材層上に表面層を有する剥離性フィルムの製造方法であって、

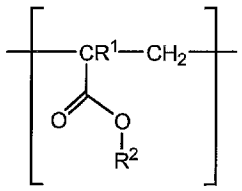
前記基材層上に、前記表面層を形成する工程を備えており、

前記表面層を形成する主成分が樹脂成分であり、

前記樹脂成分は、アルキル成分及び架橋性官能基を有する変性アクリル系樹脂（Ａ）と、前記変性アクリル系樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）と、架橋剤（Ｄ）とを含み、

前記変性アクリル系樹脂（Ａ）は、少なくとも、下記一般式（Ｉ）：

[化3]



(I)

（前記一般式（Ｉ）において、R^1は、メチル基又は水素原子を示し、R^2は、炭素数１０～１８のアルキル基を示す。）

で表される構成単位を含んでおり、

前記架橋剤（Ｄ）は、アミノ基の水素原子が全てアルコキシアルキル基及びアルカノール基の少なくとも一方で置換された構造を有しているメラミン化合物である、剥離フィルムの製造方法。

[請求項9] 基材層上に表面層を有する剥離性フィルムであって、

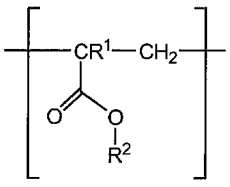
前記表面層中の最表面から基材層に向けて垂直に深さ５ｎｍの位置に存在する全元素含有量に対する炭素の含有量比M_{C5}（ａｔｏｍｉｃ％）が９８以上である、剥離性フィルム。

[請求項10] 前記表面層を形成する主成分が樹脂成分であり、

前記樹脂成分は、アルキル成分及び架橋性官能基を有する変性アクリル系樹脂（Ａ）と、前記変性アクリル系樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）と、架橋剤（Ｄ）とを含み、

前記変性アクリル系樹脂（Ａ）は、少なくとも、下記一般式（Ｉ）：

[化4]



(I)

（前記一般式（Ｉ）において、R^1は、メチル基又は水素原子を示し、R^2は、炭素数１０～１８のアルキル基を示す。）

で表される構成単位を含む、請求項９に記載の剥離性フィルム。

[請求項11] 前記表面層中の前記樹脂（Ｂ）の含有量は、前記表面層を構成する前記変性アクリル系樹脂（Ａ）と前記樹脂（Ｂ）の合計を１００質量部として、２質量部以上である、請求項１０に記載の剥離性フィルム。

[請求項12] 前記表面層中の前記樹脂（Ｂ）の含有量は、前記表面層を構成する前記変性アクリル系樹脂（Ａ）と前記樹脂（Ｂ）の合計を１００質量部として、５０質量未満である、請求項１０又は１１に記載の剥離性フィルム。

[請求項13] 前記M_{C5}と、前記表面層中の最表面から基材層に向けて垂直に深さ４０ｎｍの位置に存在する全元素含有量に対する炭素の含有量比M_{C40}（ａｔｏｍｉｃ％）との比率M_{C5}／M_{C40}が、１．０１≦M_{C5}／M_{C40}≦１．１０である、請求項９～１２のいずれかに記載の剥離性フィルム。

[請求項14] 前記変性アクリル系樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）は、ポリエステル樹脂及びアクリル樹脂からなる群から選ばれた少なくとも１種である、請求項９～１３のいずれか１項に記載の剥離性フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/024187

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. B32B27/00(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08L67/00(2006.01)i, C09K3/00(2006.01)n

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)
Int.Cl. B32B, C09K3/00, C09D1/00-10/00, C09D101/00-201/10

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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	WO 2012/020673 A1 (LINTEC CORP.) 16 February 2012, claims, paragraphs [0001]-[0008], [0016]-[0017], [0021], [0023]-[0034], [0044]-[0046], examples, comparative examples & US 2013/0130024 A1, claims, paragraphs [0001]-[0010], [0022]-[0024], [0028], [0030]-[0041], [0051]-[0053], examples, comparative examples & SG 187127 A & CN 103052697 A & KR 10-2013-0100976 A & TW 201217456	1-14 1-14

☒ 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	Date of mailing of the international search report
14 September 2018 (14.09.2018)	25 September 2018 (25.09.2018)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/024187

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 2016-190327 A (LINTEC CORP.) 10 November 2016, claims, paragraphs [0001]-[0013], [0030], [0039], [0043], [0046]-[0063], [0066]-[0069], [0073], [0082], examples (Family: none)	1-14 1-14
X Y	WO 2017/078026 A1 (LINTEC CORP.) 11 May 2017, claims, paragraphs [0001]-[0006], [0011], [0015], [0018]-[0023], [0025]-[0026], [0029]-[0033], example 2 & CN 108137978 A	1-4, 6-8 1-14
Y	JP 2017-078161 A (ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 27 April 2017, claims, paragraphs [0022]-[0026] & KR 10-2017-0046089 A & CN 106867004 A & TW 201728710 A	1-14
A	WO 2017/098956 A1 (LINTEC CORP.) 15 June 2017, paragraphs [0027]-[0031] & TW 201725117 A	1-14
E, A	JP 2018-115224 A (ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 26 July 2018 (Family: none)	1-14

<Concerning the subject of the search>

The peelable film of claim 9 includes every peelable film which exists at a vertical depth of 5 nm toward the base layer from the outermost surface of the surface layer and has a carbon content Mc5 (atomic%) of at least 98% with respect to the total elemental content.

However, only a peelable film which is set forth in claim 10 and in which the main component constituting the surface layer is a resin component having a specific composition is disclosed within the meaning of PCT Article 5. Thus, claim 9 lacks support under the meaning of PCT Article 6.

This also applies to claims 12-14 referring to claim 9 (note: excluding parts referring to claim 10).

Thus, with respect to claim 9 and claims 12-14 (excluding parts referring to claim 10), a search was carried out only for the scope for which it is possible to perform a meaningful search, and which is supported by and disclosed in the specification, in other words, for a peelable film which is specifically described in the specification and set forth in claim 10, and in which the main component constituting the surface layer is a resin component having a specific composition.

Though claim 14 has the wording of "resin (B) different from said modified acrylic resin (A)", claim 9 to which claim 14 refers does not have the wording of "resin (B) different from said modified acrylic resin (A)", and thus the text of these claims are inconsistent (claim 10 has the wording of "resin (B) different from said modified acrylic resin (A)").

Thus, a search was carried out by assuming that the wording of "any one of claims 9-13" in claim 14 is a typographical error of "any one of claims 10-13".

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０２４１８７

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)i, B32B27/30(2006.01)i, C08L67/00(2006.01)i, C09K3/00(2006.01)n

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.　B32B, C09K3/00, C09D1/00-10/00, C09D101/00-201/10

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	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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	関連する請求項の番号
X Y	WO 2012/020673 A1（リンテック株式会社）2012.02.16, 特許請求の範囲, [0001]-[0008], [0016]-[0017], [0021], [0023]-[0034], [0044]-[0046], 実施例, 比較例 & US 2013/0130024 A1, 特許請求の範囲, [0001]-[0010], [0022]-[0024], [0028], [0030]-[0041], [0051]-[0053], 実施例, 比較例 & SG 187127 A　& CN 103052697 A & KR 10-2013-0100976 A & TW 201217456 A	１－１４ １－１４

☑　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 １４．０９．２０１８	国際調査報告の発送日 ２５．０９．２０１８
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）　４Ｓ　９６３５ 高崎　久子 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	関連する請求項の番号
Ｘ Ｙ	JP 2016-190327 A (リンテック株式会社) 2016.11.10, 特許請求の範囲, [0001]-[0013], [0030], [0039], [0043], [0046]-[0063], [0066]-[0069], [0073], [0082], 実施例 (ファミリーなし)	１－１４ １－１４
Ｘ Ｙ	WO 2017/078026 A1 (リンテック株式会社) 2017.05.11, 特許請求の範囲, [0001]-[0006], [0011], [0015], [0018]-[0023], [0025]-[0026], [0029]-[0033], 実施例２ & CN 108137978 A	１－４， ６－８ １－１４
Ｙ	JP 2017-078161 A (荒川化学工業株式会社) 2017.04.27, 特許請求の範囲, [0022]-[0026] & KR 10-2017-0046089 A & CN 106867004 A & TW 201728710 A	１－１４
Ａ	WO 2017/098956 A1 (リンテック株式会社) 2017.06.15, [0027]-[0031] & TW 201725117 A	１－１４
Ｅ，Ａ	JP 2018-115224 A (荒川化学工業株式会社) 2018.07.26 (ファミリーなし)	１－１４

＜調査の対象について＞

請求項９の剥離性フィルムは、表面層中の最表面から基材層に向けて垂直に深さ５ｎｍの位置に存在する全元素含有量に対する炭素の含有量比Ｍｃ５（ａｔｏｍｉｃ％）が９８以上である、あらゆる剥離性フィルムを包含する。

しかし、上記剥離性フィルムとしてＰＣＴ第５条の意味において開示されているのは、請求項１０に記載の、表面層を形成する主成分が樹脂成分であって、かつ、該樹脂成分が特定の組成を有するもののみであり、請求項９は、ＰＣＴ第６条の意味での裏付けを欠いている。

請求項９を引用する請求項１２－１４についても同様である。（ただし、請求項１０を引用する部分を除く。）

このため、請求項９、請求項１２－１４（ただし、請求項１０を引用する部分を除く）に関する調査は、有意義な調査を行うことができる、明細書に裏付けられ、開示されている範囲、すなわち、明細書に具体的に記載されている、請求項１０に記載の、表面層を形成する主成分が樹脂成分であって、かつ、該樹脂成分が特定の組成を有する剥離性フィルムについてのみ行った。

請求項１４には「前記変性アクリル樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）」との記載があるが、請求項１４で引用する請求項９には、「変性アクリル樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）」の記載がなく、請求項間での記載が整合していない。（「変性アクリル樹脂（Ａ）とは異なる樹脂（Ｂ）」が記載されているのは、請求項１０である。）

このため、請求項１４の「請求項９～１３のいずれか１項」との記載は、「請求項１０～１３のいずれか１項」の誤記であるとして、調査を行った。