



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2015-0105943  
(43) 공개일자 2015년09월18일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B32B 27/08* (2006.01) *B32B 27/30* (2006.01)  
*B32B 27/32* (2006.01) *B32B 27/36* (2006.01)  
*B32B 7/06* (2006.01) *B32B 7/12* (2006.01)  
*C08J 7/04* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*B32B 27/08* (2013.01)  
*B32B 27/306* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7007476
- (22) 출원일자(국제) 2014년01월09일  
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2015년03월24일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2014/050173
- (87) 국제공개번호 WO 2014/109340  
 국제공개일자 2014년07월17일
- (30) 우선권주장  
 JP-P-2013-003027 2013년01월11일 일본(JP)

- (71) 출원인  
**유니띠까 가부시킴가이샤**  
 일본 효고쎡 아마가사끼시 히가시 혼마쎡 1쎡메  
 50반쎡
- (72) 발명자  
**아라키 교로**  
 일본 교토후 우지시 우지히노지리 31-3 유니띠까  
 가부시킴가이샤 나이
- (74) 대리인  
**하영욱**

전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 **이형 필름 및 그 제조방법**

**(57) 요약**

폴리에스테르 필름의 한쪽 면에 수지층이 형성된 이형 필름으로서, 수지층은 산변성 성분의 비율이 1~10질량%인 산변성 폴리올레핀 수지와, 폴리비닐알콜과, 가교제를 함유하고, 산변성 폴리올레핀 수지 100질량부에 대해서 폴리비닐알콜의 함유량이 200질량부를 초과하고, 1000질량부이하이며, 가교제의 함유량이 1~20질량부이며, 고무계 피착체를 수지층에 붙여서 측정했을 때의 수지층과 피착체 사이의 박리력이 0.5N/cm이하인 것을 특징으로 하는 이형 필름.

(52) CPC특허분류

*B32B 27/32* (2013.01)

*B32B 27/36* (2013.01)

*B32B 7/06* (2013.01)

*B32B 7/12* (2013.01)

*C08J 7/04* (2013.01)

*B32B 2307/748* (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

폴리에스테르 필름의 한쪽 면에 수지층이 형성된 이형 필름으로서,  
 수지층은 산변성 성분의 비율이 1~10질량%인 산변성 폴리올레핀 수지와, 폴리비닐알콜과, 가교제를 함유하고,  
 산변성 폴리올레핀 수지 100질량부에 대해서 폴리비닐알콜의 함유량이 200질량부를 초과하고, 1000질량부이하이며, 가교제의 함유량이 1~20질량부이며,  
 고무계 피착체를 수지층에 붙여서 측정했을 때의 수지층과 피착체 사이의 박리력이 0.5N/cm이하인 것을 특징으로 하는 이형 필름.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,  
 산변성 폴리올레핀 수지의 올레핀 성분이 에틸렌 및/또는 프로필렌을 포함하는 것을 특징으로 하는 이형 필름.

**청구항 3**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,  
 수지층이 형성된 면의 반대면에 있어서의 물의 접촉각이 80° 이하인 것을 특징으로 하는 이형 필름.

**청구항 4**

제 1 항에 기재된 이형 필름을 제조하기 위한 방법으로서,  
 산변성 성분의 비율이 1~10질량%인 산변성 폴리올레핀 수지와, 폴리비닐알콜과, 가교제와, 액상 매체를 함유하고, 산변성 폴리올레핀 수지 100질량부에 대해서 폴리비닐알콜의 함유량이 200질량부를 초과하고, 1000질량부이하이며, 가교제의 함유량이 1~20질량부인 액상물을 폴리에스테르 필름에 도포하는 공정과, 액상물이 도포된 폴리에스테르 필름을 건조, 연신 및 열처리하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 이형 필름의 제조방법.

**발명의 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 이형재료로서 바람직한 이형 필름에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 이형 필름은 공업분야에 널리 사용되고, 그 구체적인 용도로서 프린트 배선판, 플렉시블 프린트 배선판, 다층 프린트 배선판 등의 제조를 위한 공정재료나, 점착재료, 액정 디스플레이용 부품 등의 보호재료나, 이온교환막, 세라믹 그린시트 등의 시트상 구조체의 성형재료 등을 들 수 있다.

[0003] 이형성을 갖는 수지는 대체로 고가이기 때문에 이형성을 갖는 수지 자체를 필름화해서 얻어지는 이형 필름은 고가로 되어 버린다. 그 때문에 이형 필름의 제조에는 저렴한 수지로 이루어지는 필름을 기재 필름으로서 사용하고, 이 기재 필름 표면에 이형성을 갖는 수지를 코팅해서 이형성을 갖는 수지의 층을 적층하는 방법이 수많이 제안되어 있다. 그리고, 기재 필름에는 우수한 기계특성이나 내열성, 내약품성을 갖는 폴리에틸렌테레프탈레이트로 대표되는 폴리에스테르 필름이 사용되고 있다.

[0004] 기재 필름 표면에 이형성을 갖는 수지를 코팅해서 수지층을 적층하는 방법은 수지층의 박막화라는 점에서는 효과적인 방법이며, 예를 들면, 수계의 이형용 코팅제를 사용하는 방법으로서 실리콘 수지를 적층하는 방법(특허문헌 1, 2)이나, 불소 함유 수지를 적층하는 방법(특허문헌 3)이 개시되어 있다.

[0005] 그러나, 특허문헌 1, 2에 기재된 수지층은 기재와의 밀착성이 부족하고, 피착체를 박리할 때에 이들 이형성을

갖는 수지가 피착체에 전사되어 피착체의 기능, 예를 들면 점착성 등을 저하시킨다는 문제가 있다. 또한 특허문헌 3에 기재된 수지는 고가인데다가, 사용후의 폐기 소각 처리에 있어서 연소되기 어렵고, 또한, 유독 가스를 발생시킨다는 문제가 있다. 또한 이형성을 갖는 수지를 균일하게 코팅하기 위해서는 대량의 유기용제를 사용하는 문제가 있다.

- [0006] 한편, 특허문헌 4~7에는 피착체를 오염시킬 우려가 적고, 평활성과 이형성을 겸비하고, 또한 가공성을 저하시키지 않는 수지층으로서 산 변성 폴리올레핀 수지를 함유하는 수지층이 개시되어 있다.
- [0007] 특허문헌 4~7에 기재된 수지층은 아크릴계 피착체에 대한 이형성이 우수한 것이다. 그러나 특허문헌 4~7에 기재된 수지층은 그 조성에 따라서는 다른 피착체, 특히 고무계 피착체에 대한 이형성이 부족하게 되는 경우가 있고, 전혀 박리할 수 없거나, 박리할 수 있다해도 박리후의 피착체 표면에 예기하지 않은 불필요한 모양을 발생시켜 양호한 표면을 얻을 수 없는 등 피착체가 제한되는 경우가 있었다.
- [0008] 또한 특허문헌 4~7에 기재된 폴리에스테르 필름의 한쪽 면에 수지층이 형성된 이형 필름은 롤상으로 감긴 경우, 수지층의 조성에 따라서는 수지층이 형성된 면의 반대면에 수지층의 성분이 이행해서 반대면이 오염되어 지는 일이 있었다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0009] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 평 07-196984호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허공개 2005-125656호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허공개 2004-114620호 공보
- (특허문헌 0004) 국제공개 제2009/025063호
- (특허문헌 0005) 일본 특허공개 2011-20419호 공보
- (특허문헌 0006) 일본 특허공개 2012-20429호 공보
- (특허문헌 0007) 일본 특허공개 2012-144021호 공보

**발명의 내용**

- [0010] 본 발명의 과제는 이러한 문제를 해소하여 산변성 폴리올레핀 수지를 함유하는 수지층이 폴리에스테르 필름의 한쪽 면에 형성된 이형 필름으로서, 고무계 피착체에 대한 이형성이 양호하며, 또 롤상으로 감아도 수지층이 형성된 면의 반대면이 오염되는 일이 없는 이형 필름을 제공하는 것에 있다.
- [0011] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해서, 예의 검토를 행한 결과, 수지층을 형성하기 위한 액상물을 폴리에스테르 필름에 도포하는 공정과, 액상물이 도포된 폴리에스테르 필름을 건조, 연신 및 열처리하는 공정을 이형 필름의 가공 공정에 포함시킴으로써 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 찾아내어 본 발명에 도달했다.
- [0012] 즉, 본 발명의 요지는 하기와 같다.
- [0013] (1) 폴리에스테르 필름의 한쪽 면에 수지층이 형성된 이형 필름으로서,
- [0014] 수지층은 산변성 성분의 비율이 1~10질량%인 산변성 폴리올레핀 수지와, 폴리비닐알콜과, 가교제를 함유하고,
- [0015] 산변성 폴리올레핀 수지 100질량부에 대해서 폴리비닐알콜의 함유량이 200질량부를 초과하고, 1000질량부이하이며, 가교제의 함유량이 1~20질량부이며,
- [0016] 고무계 피착체를 수지층에 붙여서 측정했을 때의 수지층과 피착체 사이의 박리력이 0.5N/cm이하인 것을 특징으로 하는 이형 필름.
- [0017] (2) 산변성 폴리올레핀 수지의 올레핀 성분이 에틸렌 및/또는 프로필렌을 포함하는 것을 특징으로 하는 (1)에 기재된 이형 필름.
- [0018] (3) 수지층이 형성된 면의 반대면에 있어서의 물의 접촉각이 80° 이하인 것을 특징으로 하는 (1) 또는 (2)에 기

재된 이형 필름.

- [0019] (4)상기 (1)에 기재된 이형 필름을 제조하기 위한 방법으로서, 산변성 성분의 비율이 1~10질량%인 산변성 폴리올레핀 수지와, 폴리비닐알콜과, 가교제와, 액상 매체를 함유하고, 산변성 폴리올레핀 수지 100질량부에 대해서 폴리비닐알콜의 함유량이 200질량부를 초과하고, 1000질량부이하이며, 가교제의 함유량이 1~20질량부인 액상물을 폴리에스테르 필름에 도포하는 공정과, 액상물이 도포된 폴리에스테르 필름을 건조, 연신 및 열처리하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 이형 필름의 제조방법.
- [0020] (발명의 효과)
- [0021] 본 발명의 이형 필름은 고무계 피착체에 대한 이형성이 양호하며, 또 물상으로 감아도 수지층이 형성된 면의 반대면이 오염되는 일이 없다. 또한 이형성을 발현함에 있어서 왁스류나 저분자량의 실리콘 화합물, 계면활성제 등의 이형제를 필요로 하지 않는다. 이 때문에, 박리시에 피착체를 오염시킬 일이 없다. 또한 불소 등 할로겐 원소를 포함하는 이형제를 사용하지 않아도 되므로 폐기시의 환경에의 부하도 적다.
- [0022] 본 발명의 이형 필름은 프린트 배선판 등을 제조할 때의 공정 재료, 접착 재료나 액정 디스플레이용 부품 등의 보호 재료, 이온 교환막이나 세라믹 그린시트 등의 시트상 구조체의 성형 재료 등에 바람직하다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0023] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0024] 본 발명의 이형 필름은 기재로서의 폴리에스테르 필름의 한쪽 면에 수지층이 형성된 것이며, 수지층은 산변성 폴리올레핀 수지와 폴리비닐알콜과 가교제를 함유한다.
- [0025] 본 발명에 있어서, 폴리에스테르 필름을 구성하는 폴리에스테르는 방향족 이염기산 또는 그 에스테르 형성성 유도체와, 디올 또는 그 에스테르 형성성 유도체로 합성되는 선상 포화 폴리에스테르이다.
- [0026] 이러한 폴리에스테르의 바람직한 구체예로서는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌이소프탈레이트, 폴리테트라메틸렌테레프탈레이트, 폴리(1,4-시클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트), 폴리에틸렌-2,6-나프탈레이트 등의 폴리에스테르나, 이들의 공중합체를 들 수 있다.
- [0027] 상기 공중합체를 구성할 수 있는 성분으로서 특별히 한정되지 않고, 산성분으로서 이소프탈산, 프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 5-나트륨술폰이소프탈산, 옥살산, 숙신산, 아디프산, 세바신산, 아젤라산, 도데칸 2산, 다이머산, 무수말레산, 말레산, 푸말산, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산, 시클로헥산디카르복실산 등의 디카르복실산, 4-히드록시벤조산, ε-카프로락톤이나 락트산 등을 들 수 있다.
- [0028] 또한 알콜 성분으로서 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 1,3-프로판디올, 네오펜틸글리콜, 1,6-헥산디올, 시클로헥산디메탄올, 트리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜, 비스페놀 A나 비스페놀S의 에틸렌옥시드 부가체 등을 들 수 있다.
- [0029] 또한, 트리멜리트산, 트리메신산, 피로멜리트산, 트리메티포스포관, 글리세린, 펜타에리스리톨 등의 3관능 화합물 등을 소량 사용해도 된다.
- [0030] 이들 공중합 성분은 2종이상 병용해도 좋다. 또한 2종이상의 폴리에스테르를 혼합해서 사용해도 된다.
- [0031] 본 발명에 있어서, 폴리에스테르로서는 폴리에틸렌테레프탈레이트나 폴리에틸렌-2,6-나프탈레이트가 특히 바람직하다.
- [0032] 폴리에스테르의 고유점도는 0.55~0.80인 것이 바람직하고, 0.60~0.75인 것이 보다 바람직하다. 고유점도가 상기 범위미만이면 필름의 제막시에 절단이 일어나 쉽고, 안정적으로 생산하는 것이 곤란하며, 얻어진 필름의 강도도 낮다. 한편, 고유점도가 상기 범위를 초과한 경우에는 필름의 생산 공정에 있어서 수지의 용융 압출시에 전단발열이 커지고, 압출기에 가해지는 부하가 커지고, 생산 속도를 희생시키지 않을 수 없거나, 필름의 두께 제어도 어렵게 되는 등 필름의 생산성이 저하된다. 또한 얻어진 필름은 열분해나 겔화물이 증가하고, 표면 결점이나 이물, 표면 조대 돌기가 증가한다. 또한 너무 고유점도가 높은 것은 중합 시간이나 중합 프로세스가 길어 비용을 밀어 올리는 요인이 된다.
- [0033] 폴리에스테르의 중합 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 에스테르 교환법, 직접 중합법 등을 들 수 있다. 에스테르 교환 촉매로서는 Mg, Mn, Zn, Ca, Li, Ti 등의 산화물, 질산염 등의 화합물을 들 수 있다. 또한 중축

합 촉매로서는 Sb, Ti, Ge 등의 산화물, 질산염 등의 화합물을 들 수 있다.

- [0034] 중합후의 폴리에스테르는 모노머나 올리고머, 부생성물인 아세트알데히드 등을 함유하고 있기 때문에, 감압 또는 불활성 가스 유통 하, 200℃이상의 온도에서 고상 중합해서 이들을 제거하는 것이 바람직하다.
- [0035] 폴리에스테르의 중합에 있어서는 필요에 따라, 첨가제, 예를 들면 산화방지제, 열안정제, 자외선흡수제, 대전방지제, 피닝제 등을 첨가할 수 있다. 산화방지제로서는 힌다드페놀계 화합물, 힌다드아민계 화합물 등을 들 수 있고, 열안정제로서는 인계 화합물 등을 들 수 있고, 자외선흡수제로서는 벤조페논계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물 등을 들 수 있다.
- [0036] 또한 후술하는 수지층 표면 거칠기의 바람직한 범위를 벗어나지 않으면, 폴리에스테르중에 조면화 물질을 함유시켜도 되고, 조면화 물질의 최대입경은 0.2 $\mu$ m이하인 것이 바람직하다. 조면화 물질로서는 예를 들면 이산화규소, 탄산칼슘, 카올리나이트, 2산화티탄, 실리카알루미나 등의 무기입자나, 실리콘이나 폴리메타크릴산메틸, 에틸비닐벤젠 등의 유기입자를 들 수 있다. 조면화 물질은 단독 또는 2종이상을 조합해서 사용할 수 있다.
- [0037] 본 발명의 이형 필름은 상기 폴리에스테르로 구성되는 폴리에스테르 필름을 기재 필름으로 한다. 다음에 폴리에스테르 필름의 제조방법의 일례를 구체적으로 설명한다.
- [0038] 우선, 충분히 건조된 폴리에스테르를 압출기에 공급하고, 충분히 가소화되고, 유동성을 나타내는 온도이상에서 용융해서 필요에 따라 선택된 필터를 통과시켜, 그 후 T다이를 통해서 시트상으로 압출한다. 이 시트를 폴리에스테르의 유리전이온도(Tg)이하로 온도조절한 냉각 드럼 상에 밀착시켜서 미연신 필름을 얻는다.
- [0039] 얻어진 미연신 필름을 1축 연신법에 의해 1축 배향시키거나, 또는 2축 연신법에 의해 2축 배향시킨다. 2축 연신법으로서는 특별히 한정은 되지 않지만 순차 2축 연신법이나 동시 2축 연신법을 사용할 수 있다.
- [0040] 1축 연신법에서는 미연신 필름을 폴리에스테르의 Tg~Tg보다 50℃ 높은 온도의 범위에서 길이 또는 폭 방향으로 각각 2~6배정도의 연신 배율이 되도록 연신한다.
- [0041] 동시 2축 연신법에서는 미연신 필름을 폴리에스테르의 Tg~Tg보다 50℃ 높은 온도의 범위에서 길이 및 폭 방향으로 각각 2~4배정도의 연신 배율이 되도록 2축 연신한다. 동시 2축 연신기에 안내하기 전에 미연신 필름에 1.2배정도까지의 예비 세로연신을 실시해 두어도 된다.
- [0042] 또한 순차 2축 연신법에서는 미연신 필름을 가열 롤이나, 적외선 등으로 가열하고, 길이 방향으로 연신해서 세로연신 필름을 얻는다. 연신은 2개이상의 롤의 주축차를 이용하고, 폴리에스테르의 Tg~Tg보다 40℃ 높은 온도의 범위에서 2.5~4.0배로 하는 것이 바람직하다. 세로연신 필름은 계속해서 연속적으로 폭 방향으로 가로연신, 열고정, 열이완의 처리를 순차적으로 실시해서 2축배향 필름으로 한다. 가로연신은 폴리에스테르의 Tg~Tg보다 40℃ 높은 온도에서 개시하고, 최고 온도는 폴리에스테르의 용점(Tm)보다 (100~40)℃ 낮은 온도인 것이 바람직하다. 가로연신의 배율은 최종적인 필름의 요구 물성에 의존해서 조정되지만, 3.5배이상, 3.8배이상으로 하는 것이 더 바람직하고, 4.0배이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 길이 방향과 폭 방향으로 연신후, 또한, 길이 방향 및/또는 폭 방향으로 재연신함으로써, 필름의 탄성율을 높이거나 치수안정성을 높이거나 할 수도 있다.
- [0043] 연신에 계속해서 폴리에스테르의 Tm보다 (50~10)℃ 낮은 온도에서 수초간의 열고정 처리와, 열고정 처리와 동시에 필름 폭방향으로 1~10% 이완하는 것이 바람직하다. 열고정 처리후, 필름의 Tg이하로 냉각해서 2축 연신 필름을 얻는다.
- [0044] 상기 제조방법에 의해 단층의 필름이 얻어지지만, 폴리에스테르 필름은 높은 평활성을 실현하면서 핸들링을 좋게 하므로 2층의 층으로 이루어지는 다층 필름인 것이 바람직하고, 또 3층이상의 층을 적층해서 이루어지는 다층 필름이어도 좋다.
- [0045] 기재 폴리에스테르 필름으로서 다층 필름을 사용할 경우, 다층 필름의 외층 중, 수지층이 형성되는 층은 상기 조면화 물질을 함유하지 않는 것이 바람직하다. 수지층이 형성되는 층에 조면화 물질을 함유시키지 않음으로써 수지층을 형성한 층의 표면 거칠기가 작아진다. 또한 수지층과의 계면 및 수지층 표면에 조면화 물질이 블리드아웃되는 일이 없어 수지층과 기재 필름의 밀착성 저하나, 박리시의 피착체 오염을 방지할 수 있다.
- [0046] 다층 필름은 상기 제조방법에 있어서, 각각의 층을 구성하는 폴리에스테르를 각각 용융하고, 복층 다이스를 이용하여 압출하고, 고화전에 적층 융착시킨 후, 2축 연신, 열고정하는 방법이나, 2종이상의 폴리에스테르를 각각 용융, 압출해서 각각 필름화하고, 미연신 상태에서 또는 연신후에 이들을 적층 융착시키는 방법 등에 의해 제조할 수 있다. 프로세스의 간편성으로부터 복층 다이스를 사용하여 고화전에 적층 융착시키는 것이 바람직하다.

- [0047] 본 발명의 이형 필름은 상기 폴리에스테르 필름의 한쪽 면에 수지층이 형성된 것이며, 수지층은 산변성 폴리올레핀 수지와 폴리비닐알콜과 가교제를 함유한다.
- [0048] 수지층에 포함되는 산변성 폴리올레핀 수지는 올레핀 성분을 주성분으로 하고, 산변성 성분에 의해 변성된 수지이다.
- [0049] 산변성 폴리올레핀 수지를 구성하는 올레핀 성분은 에틸렌 및/또는 프로필렌을 포함하는 것이 바람직하고, 또한 부텐을 포함해도 좋다.
- [0050] 산변성 폴리올레핀 수지를 구성하는 산변성 성분으로서는 불포화 카르복실산 성분을 들 수 있고, 구체적으로는 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 무수 말레산, 이타콘산, 무수 이타콘산, 푸말산, 크로톤산 등 이외에 불포화 디카르복실산의 하프 에스테르, 하프 아마이드 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 후술하는 수지의 수성 분산화에 있어서 수지를 안정적으로 분산시키기 위해서 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 무수 말레산이 바람직하고, 아크릴산, 메타크릴산, 무수 말레산이 특히 바람직하다. 이들 산변성 성분은 산변성 폴리올레핀 수지층에 2종류이상 포함되어 있어도 된다.
- [0051] 산변성 폴리올레핀 수지에 있어서의 산변성 성분의 비율은 1~10질량%인 것이 필요하며, 2~9질량%인 것이 바람직하다. 산변성 성분이 1%미만인 경우에는 수지층에 포함되는 산변성 폴리올레핀 수지층의 극성기의 비율이 적어지므로 폴리에스테르 필름과의 충분한 밀착성이 얻어지지 않고 피착체를 오염시키는 일이 있다. 또한 후술하는 수지의 수성 분산화에 있어서 수지를 안정적으로 분산하는 것이 곤란해지는 경향이 있다. 한편, 산변성 성분의 비율이 10질량%를 초과하는 경우에는 극성기의 비율이 많아지므로 수지층과 폴리에스테르 필름의 밀착성이 충분하게는 되지만, 수지층과 피착체의 밀착성도 동시에 높아지므로 피착체와의 이형성이 저하되는 경향이 있다.
- [0052] 또한 폴리에스테르 필름과의 밀착성을 더욱 향상시키는 이유로부터 산변성 폴리올레핀 수지는 측쇄에 산소원자를 포함하는 에틸렌성 불포화 성분을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0053] 측쇄에 산소원자를 포함하는 에틸렌성 불포화 성분으로서 (메타)아크릴산과 탄소수 1~30의 알콜의 에스테르 화물을 들 수 있고, 그 중에서도 입수의 용이함의 점에서 (메타)아크릴산과 탄소수 1~20의 알콜의 에스테르 화물이 바람직하다. 그러한 화합물의 구체예로서는 (메타)아크릴산 메틸, (메타)아크릴산 에틸, (메타)아크릴산 프로필, (메타)아크릴산 부틸, (메타)아크릴산 헥실, (메타)아크릴산 옥틸, (메타)아크릴산 데실, (메타)아크릴산 라우릴, (메타)아크릴산 도데실, (메타)아크릴산 스테아릴 등을 들 수 있다. 이들의 혼합물을 사용해도 된다. 이 중에서 폴리에스테르 필름과의 접착성의 점으로부터 (메타)아크릴산 메틸, (메타)아크릴산 에틸, (메타)아크릴산 부틸, 아크릴산 헥실, 아크릴산 옥틸이 보다 바람직하고, 아크릴산 에틸, 아크릴산 부틸이 더욱 바람직하고, 아크릴산 에틸이 특히 바람직하다. 「(메타)아크릴산~」이란 「아크릴산~ 또는 메타크릴산~」을 의미한다.
- [0054] 측쇄에 산소원자를 포함하는 에틸렌성 불포화 성분은 산변성 성분과 마찬가지로 분자내에 극성기를 갖고 있다. 그 때문에 측쇄에 산소원자를 포함하는 에틸렌성 불포화 성분을 산변성 폴리올레핀 수지층에 포함시킴으로써 폴리에스테르 필름과의 밀착성이 높아진다. 그러나, 측쇄에 산소원자를 포함하는 에틸렌성 불포화 성분량이 지나치게 많으면 올레핀 유래의 수지의 성질이 상실되어 피착체와의 이형성이 저하될 가능성이 있다. 산변성 폴리올레핀 수지층에 있어서의 측쇄에 산소원자를 포함하는 에틸렌성 불포화 성분의 비율은 1~40질량%인 것이 바람직하고, 2~35질량%인 것이 보다 바람직하고, 3~30질량%인 것이 더욱 바람직하고, 6~18질량%인 것이 특히 바람직하다.
- [0055] 또, 측쇄에 산소원자를 포함하는 에틸렌성 불포화 성분을 함유하는 산변성 폴리올레핀 수지를 이용하여도 폴리에스테르 필름과의 밀착성 이외에 수지층이 갖는 이형성을 손상시키지 않는다.
- [0056] 산변성 폴리올레핀 수지에는 그 밖의 모노머가 소량 공중합되어 있어도 된다. 그 밖의 모노머로서, 예를 들면 디엔류, (메타)아크릴로니트릴, 할로겐화 비닐류, 할로겐화 비닐리덴류, 일산화탄소, 이산화황 등을 들 수 있다.
- [0057] 산변성 폴리올레핀 수지를 구성하는 각 성분은 산변성 폴리올레핀 수지층에 공중합되어 있으면 좋고, 그 형태는 한정되지 않는다. 공중합의 상태로서는 예를 들면 랜덤 공중합, 블록 공중합, 그래프트 공중합(그래프트 변성) 등을 들 수 있다.
- [0058] 산변성 폴리올레핀 수지의 용점은 80~200℃인 것이 바람직하고, 90~150℃인 것이 보다 바람직하다. 용점이

200℃를 초과하는 경우에는 폴리에스테르 필름 표면의 수지층 형성시에 고온처리가 필요해지는 경우가 있다. 한편, 용점이 80℃ 미만에서는 이형성이 저하된다.

- [0059] 산변성 폴리올레핀 수지의 비켓 연화점은 50~180℃인 것이 바람직하고, 53~120℃인 것이 보다 바람직하고, 55~110℃인 것이 더욱 바람직하다. 비켓 연화점이 50℃미만인 경우에는 폴리에스테르 필름 상에 형성된 수지층이 용융되기 쉬워지므로 피착체와의 밀착성이 높아져서 이형성이 저하된다. 한편, 180℃를 초과하는 경우에는 폴리에스테르 필름 표면의 수지층 형성시에 고온하에서의 처리가 필요하게 된다.
- [0060] 산변성 폴리올레핀 수지의 용융지수(MFR)는 190℃, 2160g 하중에 있어서 1~1000g/10분인 것이 바람직하고, 1~500g/10분인 것이 보다 바람직하고, 1~100g/10분인 것이 더욱 바람직하다. 용융지수가 1g/10분미만인 경우에는 후술하는 분산 안정성이 우수한 수성 분산체의 제조가 곤란하게 된다. 한편, 용융지수가 1000g/10분을 초과하는 경우에는 수지층과 폴리에스테르 필름의 밀착성이 저하되는 경우가 있다.
- [0061] 본 발명에 사용할 수 있는 산변성 폴리올레핀 수지로서는 미즈이 듀폰 폴리케미칼사제의 산변성 폴리올레핀 수지인 뉴크렐 시리즈의 「AN42115C」, 「N1050H」, 「N1110H」나, 니폰 폴리에틸렌사제의 산변성 폴리에틸렌 수지인 레그스팔 시리즈의 「A210K」, 산요 카세이사제의 「유맥스 1001」 등의 상품을 들 수 있다.
- [0062] 또한 측쇄에 산소원자를 포함하는 에틸렌성 불포화 성분을 포함하는 산변성 폴리올레핀 수지로서는 알케마사제의 무수 말레산 변성 폴리올레핀 수지인 분다인 시리즈의 「LX-4110」, 「HX-8210」, 「HX-8290」, 「TX-8030」 등의 상품을 들 수 있다.
- [0063] 본 발명에 있어서, 수지층은 상기 산변성 폴리올레핀 수지와 함께 폴리비닐알콜을 함유하는 것이 필요하다. 수지층에 있어서 폴리비닐알콜이 산변성 폴리올레핀 수지층에 분산됨으로써, 산변성 폴리올레핀 수지와 가교제가 갖는 이형성을 향상시키고 동시에 폴리비닐알콜 자체가 갖는 폴리에스테르 필름과의 밀착성을 발휘할 수 있다.
- [0064] 폴리비닐알콜의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 비닐에스테르의 중합체를 완전 또는 부분 비누화한 것 등을 들 수 있다.
- [0065] 폴리비닐알콜은 후술과 같이 액상물로서 사용할 경우를 위해서 수용성을 갖고 있는 것이 바람직하다.
- [0066] 폴리비닐알콜의 평균 중합도는 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들면 300~5,000이며, 수지층을 형성하기 위한 액상물의 안정성 향상의 관점으로부터는 300~2,000인 것이 바람직하다.
- [0067] 폴리비닐알콜의 함유량은 산변성 폴리올레핀 수지 100질량부에 대하여 200질량부를 초과하고, 1000질량부이하인 것이 필요하다. 200질량부이하에서는 고무계 피착체에 대한 이형성이 부족하게 되는 경향이 있고, 1000질량부를 초과하면 수지층을 형성하기 위한 액상물의 점도가 높아져서 도포 불균일이 생기기 쉬워짐과 아울러 겔이 생기는 일이 있다. 폴리비닐알콜의 함유량은 210~500질량부인 것이 바람직하고, 300~400질량부인 것이 보다 바람직하다.
- [0068] 본 발명에 있어서 폴리비닐알콜로서 시판하는 것을 사용할 수 있고, 예를 들면 니폰 수비 포발사제의 「J-포발」의 「JC-05」, 「VC-10」, 「ASC-05X」, 「UMR-10HH」; 쿠라레사제의 「쿠라레 포발」의 「PVA-103」, 「PVA-105」나, 「엑세발」의 「AQ4104」, 「HR3010」; 덴키 카카쿠 고교사제의 「덴카 포발」의 「PC-1000」, 「PC-2000」 등을 들 수 있다.
- [0069] 본 발명에 있어서, 수지층은 상기 산변성 폴리올레핀 수지나 폴리비닐알콜과 함께 가교제를 함유하는 것이 필요하다. 가교제를 포함함으로써 수지층의 구성 성분이 가교되어 수지층의 응집력을 향상시켜서 피착체로 이행하기 어렵게 시키거나, 내수성을 향상시키거나 할 수 있다.
- [0070] 가교제의 첨가량은 산변성 폴리올레핀 수지 100질량부에 대하여 1~20질량부인 것이 필요하며, 2~15질량부인 것이 보다 바람직하고, 2~10질량부인 것이 더욱 바람직하다. 가교제의 첨가량이 1질량부 미만이면 수지층의 응집력이 약해지고, 수지층이 피착체로 이행하기 쉬워지고, 20질량부를 초과하면 수지층과 피착체 사이에서 반응을 발생시켜 이형성이 부족하게 되는 일이 있다.
- [0071] 가교제로서는 카르복실기와 반응하는 관능기를 분자내에 복수개 갖는 화합물 등을 사용할 수 있고, 이 중 이소시아네이트 화합물, 멜라민 화합물, 요소 화합물, 에폭시 화합물, 카르보디이미드 화합물, 옥사졸린 화합물 등이 바람직하고, 특히, 카르보디이미드 화합물, 옥사졸린 화합물이 효과적이다. 이들 가교제는 조합해서 사용해도 좋다.
- [0072] 가교제로서 사용하는 카르보디이미드 화합물은 분자중에 1개이상의 카르보디이미드기를 갖고 있는 것이면 특별

히 한정되는 것은 아니다. 카르보디이미드 화합물은 1개의 카르보디이미드 부분에 있어서 산변성 폴리올레핀 수지의 산변성부분에 있어서의 2개의 카르복실기와 에스테르를 형성하여 가교를 달성한다.

- [0073] 카르보디이미드 화합물의 구체예로서, 예를 들면 p-페닐렌-비스(2,6-크실틸카르보디이미드), 테트라메틸렌-비스(t-부틸카르보디이미드), 시클로헥산-1,4-비스(메틸렌-t-부틸카르보디이미드) 등의 카르보디이미드기를 갖는 화합물이나, 카르보디이미드기를 갖는 중합체인 폴리카르보디이미드를 들 수 있다. 이들의 1종 또는 2종이상을 사용할 수 있다. 이들 중에서도 취급하기 쉬운 점에서 폴리카르보디이미드가 바람직하다.
- [0074] 폴리카르보디이미드의 시판품으로서의 닛신보사제의 카르보디라이트 시리즈를 들 수 있고, 구체적으로는 수용성 타입의 「SV-02」, 「V-02」, 「V-02-L2」, 「V-04」; 에멀전 타입의 「E-01」, 「E-02」; 유기 용액 타입의 「V-01」, 「V-03」, 「V-07」, 「V-09」; 무용제 타입의 「V-05」를 들 수 있다.
- [0075] 가교제로서 사용하는 옥사졸린 화합물은 분자중에 옥사졸린기를 2개이상 갖고 있는 것이면, 특별히 한정되는 것은 아니다. 옥사졸린 화합물은 2개의 옥사졸린 부분의 각각에 있어서 산변성 폴리올레핀 수지의 산변성 부분에 있어서의 1개의 카르복실기와 아미드에스테르를 형성하고, 가교를 달성한다.
- [0076] 옥사졸린 화합물의 구체예로서, 예를 들면 2,2'-비스(2-옥사졸린), 2,2'-에틸렌-비스(4,4'-디메틸-2-옥사졸린), 2,2'-p-페닐렌-비스(2-옥사졸린), 비스(2-옥사졸리닐시클로헥산)술퍼드 등의 옥사졸린기를 갖는 화합물이나, 옥사졸린기 함유 폴리머를 들 수 있다. 이들의 1종 또는 2종이상을 사용할 수 있다. 이들 중에서도 취급하기 쉬운 점에서 옥사졸린기 함유 폴리머가 바람직하다.
- [0077] 옥사졸린기 함유 폴리머의 시판품으로서의 니폰 쇼쿠바이사제의 에포클로스 시리즈를 들 수 있고, 구체적으로는 수용성 타입의 「WS-500」, 「WS-700」; 에멀전 타입의 「K-1010E」, 「K-1020E」, 「K-1030E」, 「K-2010E」, 「K-2020E」, 「K-2030E」 등을 들 수 있다.
- [0078] 본 발명에 있어서, 수지층은 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 활제를 함유해도 좋다. 윤활제로서, 예를 들면 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 산화칼슘, 산화아연, 산화마그네슘, 산화규소, 규산소다, 수산화알루미늄, 산화철, 산화지르코늄, 황산바륨, 산화티탄, 산화주석, 3산화안티몬, 카본블랙, 2황화몰리브덴 등의 무기입자나, 아크릴계 가교 중합체, 스티렌계 가교 중합체, 실리콘 수지, 불소수지, 벤조구아나민 수지, 페놀 수지, 나일론 수지, 폴리에틸렌왁스 등의 유기 입자, 계면활성제 등을 들 수 있다.
- [0079] 본 발명에 있어서의 수지층은 산변성 폴리올레핀 수지에 추가해서 특정량의 폴리비닐알콜과 가교제를 함유하므로 아크릴계 피착체와 마찬가지로 고무계 피착체에 대해서도 우수한 이형성을 갖는다. 즉, 수지층에 고무계 피착체를 붙여서 측정했을 때의 수지층과 피착체 사이의 박리력을 0.5N/cm이하로 할 수 있고, 바람직하게는 0.3N/cm이하, 더욱 바람직하게는 0.2N/cm이하로 할 수 있다. 박리력이 0.5N/cm를 초과하면 박리후의 피착체 표면에 예기치 않은 불필요한 모양을 발생시키는 일이 있다.
- [0080] 본 발명에 있어서 수지층의 두께는 0.01~1 $\mu$ m인 것이 바람직하고, 0.03~0.7 $\mu$ m인 것이 보다 바람직하고, 0.05~0.5 $\mu$ m인 것이 더욱 바람직하다. 수지층의 두께가 0.01 $\mu$ m 미만이면, 충분한 이형성이 얻어지지 않고, 1 $\mu$ m를 초과하면 이형성은 포화해서 개선하지 않을 뿐만 아니라, 응집력을 저하시켜, 피착체로 이행하기 쉬워진다.
- [0081] 본 발명에 있어서 수지층은 표면 거칠기 SRz가 1.5 $\mu$ m이하인 것이 바람직하다. SRz가 1.5 $\mu$ m를 초과하면 피착체의 결합의 원인이 되어 이형용의 평활성 필름으로서의 요구를 만족시키지 않는 일이 있다. 또, 표면 거칠기 SRz는 10점 평균 거칠기이며, 기준길이의 구간에 있어서의 가장 높은 산정(山頂)으로부터 5번째까지의 산정의 5점의 높이의 절대값의 평균값과, 가장 깊은 곡저로부터 5번째까지의 곡저의 5점의 깊이의 절대값의 평균값의 합이며, 요철의 높이방향의 크기를 나타낸다.
- [0082] 또한 수지층은 표면 거칠기 SRa가 30nm이하인 것이 바람직하다. SRa가 30nm를 초과하면 전기절연재료용의 평활성 필름으로서의 요구를 만족시키지 않는 경우가 있다. 또, 표면 거칠기 SRa는 거칠기의 평균 편차이며, 어느 기준길이의 구간에 있어서 그 구간의 거칠기 곡선의 평균값에 대하여 필름 표면의 기준길이의 구간에 있어서의 산곡의 높이 및 깊이의 절대값의 평균값이며, 산곡의 높이와 양으로 이루어지는 거칠기의 평가이다.
- [0083] 상기 표면 거칠기를 달성하기 위한 방법은 특별히 한정되지 않지만, 기재 폴리에스테르 필름의 수지층이 형성되는 층중에 조면화 물질이 실질적으로 포함되어 있지 않은 것이 바람직하다. 실질적으로 포함되어 있지 않는다면 의도적으로 조면화 물질이 첨가되지 않는 것을 말한다.
- [0084] 본 발명에 있어서, 수지층은 산변성 폴리올레핀 수지와 폴리비닐알콜과 가교제를 액상 매체중에 함유해서 이루어지는 액상물을 폴리에스테르 필름에 도포하고, 액상물이 도포된 폴리에스테르 필름을 건조, 연신 및 열처리하

는 방법에 의해 공업적으로 간편하게 형성할 수 있다.

- [0085] 본 발명에 있어서, 수지층 형성용 액상물을 구성하는 액상 매체는 수성 매체인 것이 바람직하다. 수성 매체란 물과 양친매성 유기 용제를 포함하고, 물의 함유량이 2질량%이상인 용매를 의미하고, 물만이어도 좋다.
- [0086] 양친매성 유기 용제란 20℃에 있어서의 유기 용제에 대한 물의 용해성이 5질량%이상인 유기용제를 말한다(20℃에 있어서의 유기 용제에 대한 물의 용해성에 대해서는 예를 들면 「용제 핸드북」(고단샤 사이엔티픽, 1990년 제10판) 등의 문헌에 기재되어 있다).
- [0087] 양친매성 유기 용제의 구체예로서는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올 등의 알콜류, 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산 등의 에테르류, 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤류, 아세트산 메틸, 아세트산-n-프로필, 아세트산 이소프로필, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸, 탄산 디메틸 등의 에스테르류, 에틸렌글리콜-n-부틸에테르 등의 에틸렌글리콜 유도체류, 그 밖에, 암모니아를 포함하는 디에틸아민, 트리에틸아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, N,N-디메틸에탄올아민, N,N-디에틸에탄올아민 등의 유기 아민 화합물, 2-피롤리돈, N-메틸-2-피롤리돈 등의 락탐류 등을 들 수 있다.
- [0088] 수지층 형성용 액상물은 산변성 폴리올레핀 수지의 액상물에 폴리비닐알콜이나 가교제를 첨가함으로써 조제할 수 있다.
- [0089] 산변성 폴리올레핀 수지의 액상물로서는 산변성 폴리올레핀 수지의 수성 분산체를 사용할 수 있다. 산변성 폴리올레핀 수지를 수성 분산화하는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 국제공개 제02/055598호에 기재된 방법을 들 수 있다.
- [0090] 수성 매체중의 산변성 폴리올레핀 수지의 분산입자지름은 다른 성분과의 혼합시의 안정성 및 혼합후의 보존 안정성의 점에서 수 평균 입자지름이 1 $\mu$ m이하인 것이 바람직하고, 0.8 $\mu$ m이하인 것이 보다 바람직하다. 이러한 입경은 국제공개 제02/055598호에 기재된 제법에 의해 달성 가능하다. 또, 산변성 폴리올레핀 수지의 수 평균 입자지름은 동적 광산란법에 의해 측정된다.
- [0091] 산변성 폴리올레핀 수지의 수성 분산체의 고형분 농도는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 수성 분산체의 점성을 적절하게 유지하기 위해서는 1~60질량%가 바람직하고, 5~30질량%가 보다 바람직하다.
- [0092] 산변성 폴리올레핀 수지의 수성 분산체와, 폴리비닐알콜과, 가교제를 혼합해서 얻어지는 수지층 형성용 액상물의 고형분 농도는 적층조건, 목적으로 하는 두께나 성능 등에 의해 적당하게 선택할 수 있고, 특별히 한정되는 것은 아니다. 그러나, 액상물의 점성을 적절하게 유지하고, 또한, 균일한 수지층을 형성시키기 위해서는 2~30질량%가 바람직하고, 3~20질량%가 보다 바람직하다.
- [0093] 수지층 형성용 액상물에는 그 성능이 손상되지 않는 범위에서 산화방지제, 자외선흡수제, 활제, 착색제 등을 첨가할 수도 있다.
- [0094] 본 발명에 있어서, 상기 수지층 형성용 액상물을 폴리에스테르 필름에 도포하는 방법으로서의 공지의 방법, 예를 들면 그라비아롤 코팅, 리버스롤 코팅, 와이어바 코팅, 립 코팅, 에어나이프 코팅, 커튼플로우 코팅, 스프레이 코팅, 침지 코팅, 브러시 도포법 등을 들 수 있다.
- [0095] 본 발명에 있어서의 수지층 형성용 액상물을 폴리에스테르 필름의 제조 공정중에 도포하는 공정과, 폴리에스테르 필름과 함께 건조, 배향 연신 및 열고정 처리하는 공정을 포함하는 것이 필요하다. 제조 공정중에 도포함으로써, 폴리에스테르 필름 표면의 배향 결정화의 정도가 작은 상태에서 수지층을 형성할 수 있으므로 폴리에스테르 필름과 수지층의 밀착력이 향상된다. 또한 폴리에스테르 필름이 긴장한 상태에서 보다 고온에서 수지층을 열처리할 수 있으므로, 폴리에스테르 필름의 풀위를 저하시키지 않고, 이형성이나 잔존 접착력을 향상시킬 수 있다. 또한, 오프라인에서의 도포에 비하면 제조 공정을 간략화할 수 있을 뿐만 아니라, 수지층의 박막화에 의해 비용면에서도 유리하다. 또, 순차 2축 연신법을 채용할 경우에는 1축방향으로 연신된 폴리에스테르 필름에 상기 액상물을 도포하고, 액상물이 도포된 폴리에스테르 필름을 건조하고, 그 후에 폴리에스테르 필름을 상기 방향과 직교하는 방향으로 더 연신하고, 열처리하는 것이 간편함이나 조업상의 이유로부터 바람직하다.
- [0096] 본 발명의 이형 필름을 구성하는 수지층은 가공 공정 및 피착체에 대하여 오염을 발생시키지 않는 것이며, 또한 본 발명의 이형 필름을 물상으로 감아도 수지층이 형성된 면의 반대면이 수지층에 의해 오염되는 일이 없다. 수지층이 형성된 면의 반대면이 수지층에 의해 오염되면 그 면의 접촉각은 상승한다. 즉, 기재 폴리에스테르 필름 표면에 있어서의 물의 접촉각은 60~70°이며, 한편, 수지층 표면의 접촉각은 90~100°이며, 수지층이 형성된 면의 반대면이 수지층에 의해 오염되면 그 면의 접촉각은 60~70°로부터 상승하고, 90~100°에 근접한다. 본

발명에 있어서는 수지층은 오염을 발생시키지 않는 것이기 때문에 이형 필름을 롤상으로 감아도 수지층이 형성된 면의 반대면에 있어서의 물의 접촉각을 80° 이하로 할 수 있다. 반대면에 있어서의 접촉각이 80° 이하이면 필름 반대면이 오염되어 있지 않다고 간주할 수 있고, 접촉각이 80° 를 초과하면 필름 반대면이 오염되어 있고, 가공 공정이 오염될 우려가 있다. 따라서, 수지층이 형성된 면의 반대면에 라미네이트 처리 등의 가공을 실시할 경우에는 반대면에 있어서의 물의 접촉각은 80° 이하인 것이 바람직하고, 75° 이하인 것이 더욱 바람직하다.

- [0097] 실시예
- [0098] 이하에 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들에 의해 한정되는 것은 아니다. 이형 필름의 특성은 하기의 방법으로 측정했다.
- [0099] (1)고무계 피착체에 대한 박리력
- [0100] 얻어진 이형 필름을 10cm×10cm로 잘라내고, 외경이 10.5cm인 지관에 붙이고, 그 위로부터 하기의 방법에 의해 조제한 고무계 피착체의 고무층이 이형 필름의 수지층과 접하도록 붙였다. 그 위에, 폴리에스테르 필름(유니티 카사제, PET-12)을 권취 장력 118N/m, 권취 접압 118N/m, 권취 속도 100m/분의 조건으로 2000m 권취하고, 60℃×3일간, 열풍 건조기내에서 정치했다. 압착 처리 종료후, 냉각하고, 표층에 권취된 폴리에스테르 필름을 제거해서 이형 필름과 고무계 피착체가 접합된 상태의 시료를 꺼냈다.
- [0101] 23℃×50% RH에서 2시간이상 조습한 시료를 15mm×15mm로 잘라낸 후 이형 필름의 수지층과 고무계 피착체 사이의 박리저항을 Shimadzu Corporation사제 오토그래프를 사용해서 측정했다. 즉, 이형 필름을 상부의 척에 고정하고, 고무계 피착체를 하부의 척에 고정하고, 이형 필름이 일직선이 되도록 미박리 부분을 고무계 피착체측으로 절곡하고, 300mm/분으로 박리했을 때의 박리저항을 측정했다. 5회의 측정 결과의 평균을 박리력으로 했다.
- [0102] <고무계 피착체의 조제>
- [0103] 고무층으로서 스티렌-부타디엔 공중합체(텐키 카가쿠 고교사제 「크리아렌」, 스티렌/부타디엔=30/70(질량비)) 45질량부와, 폴리올레핀 수지(미즈이 카가쿠사제 「타프머」) 45질량부와, 내충격성 폴리에틸렌(도요우 스티렌 사제 「HI-E6」) 10질량부로 이루어지는 수지 혼합물을 사용하고, 지지층으로서 폴리올레핀 수지(미즈이 카가쿠 사제 「타프머」) 60질량부와, 저밀도 폴리에틸렌(우베 코우산사제 「UBE 폴리에틸렌」) 40질량부로 이루어지는 수지 혼합물을 이용하여 T-다이법 공압출법에 의해 총두께 30 $\mu$ m의 2층 필름(고무층 두께 10 $\mu$ m/지지층 두께 20 $\mu$ m)을 제작했다. 그 때, T-다이로부터 압출된 필름을 실리콘 고무제의 매트릭스(지지층측)과, 평균 표면 거칠기를 0.8 $\mu$ m로 조정된 금속제의 냉각롤(고무층측)로 협지해서 인취했다.
- [0104] 두께 16 $\mu$ m의 2축 연신 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(유니티카사제 「엠브렛 S-16」)을 기재층으로 하고, 이 위에 상기 2층 필름의 지지층측의 면을 적층면으로 하고, 용융 압출한 저밀도 폴리에틸렌을 통해 압출 라미네이션을 행하여 고무계 피착체(고무층/지지층/저밀도 폴리에틸렌/기재층)를 제작했다.
- [0105] (2)아크릴계 피착체에 대한 박리력
- [0106] 얻어진 이형 필름의 수지층측에 폭 50mm, 길이 150mm의 폴리에스테르 점착 테이프(닛토 덴코사제 No. 31B/아크릴계 점착제)를 고무 롤로 압착해서 시료로 했다. 시료를 금속판/고무판/시료/고무판/금속판의 형태로 끼우고, 2kPa 하중, 70℃의 분위기에서 20시간 방치하고, 그 후 30분이상 냉각해서 상온으로 되돌려서 박리강도 측정용 시료를 얻었다. 박리강도 측정용 시료의 점착테이프와 이형 필름의 박리강도를 25℃의 항온실에서 인장 시험기(인테스코사제 정밀 만능재료 시험기 2020형)로 측정했다. 박리각도는 180도, 박리속도는 300mm/분이다.
- [0107] (3)접촉각
- [0108] 얻어진 이형 필름을 권취한 물을 40℃ 환경하에서 3일간 정치했다. 처리 종료후, 냉각하고, 표층의 필름을 제거하고, 코어로부터 50m 위치의 이형 필름의 수지층측 표면과 그 반대면에 대해서 각각 물에 대한 접촉각을 액적법에 의해 측정했다. 즉, 20℃ 65% RH환경하에서 Kyowa Interface Science Co.,LTD. 제 접촉각계 CA-D를 이용하여 순수가 직경 2.0mm인 물방울을 만들도록 적하하고, 10초후의 접촉각을 측정했다. 5회의 측정의 평균값을 채용했다.
- [0109] (4)표면 거칠기
- [0110] TAYLOR/Hobson사제 타리사프 CCI6000을 사용하고, 하기의 조건으로 표면 거칠기 SRa(표준편차, nm), 표면 거칠기 SRz(10점 평균 거칠기,  $\mu$ m)를 측정하고, 10점 평균했다.

- [0111] 측정길이:0.66mm×0.66mm
- [0112] 컷오프: 로바스트가우시안필터, 0.25mm
- [0113] 수지층 형성용 액상물을 조제하기 위한 산변성 폴리올레핀 수지 수성 분산체는 이하의 방법에 의해 제조했다.
- [0114] <PE계 산변성 폴리올레핀 수지 수성 분산체 0-1의 제조>
- [0115] 히터가 부착된 밀폐 가능한 내압 1리터용량 유리용기를 구비한 교반기를 이용하여 60.0g의 산변성 폴리올레핀 수지(알케마제 본다인 LX-4110, 에틸렌/아크릴산 에틸/무수 말레산=91/7/2(질량%), MFR:5g/10분, 용점:107℃, 비켓 연화점:83℃), 90.0g의 이소프로판올(IPA), 3.0g의 N,N-디메틸에탄올아민(DMEA, 수지중의 무수 말레산 단위의 카르복실기에 대하여 1.0배 당량) 및 147.0g의 증류수를 유리용기내에 투입했다. 그리고, 교반 날개의 회전속도를 300rpm으로 하고, 계내 온도를 140~145℃로 유지하고, 60분간 교반했다. 그 후에 수욕에 제공하여 회전속도 300rpm인 상태로 교반하면서 실온(약 25도)까지 냉각했다. 그 후에 수성 매체로부터 유기용제를 제거하기 위해서 로터리 에바포레이터를 사용하고, 물을 첨가하면서 베스온도 80℃에서 수성 매체의 일부를 증류제거했다. 그 후에 공냉으로 실온(25℃)까지 냉각한 후, 300메시의 스테인레스제 필터(선지름 0.035mm, 평직)로 가압 여과(공기압 0.2MPa)했다. 이것에 의해, 유백색의 균일한 산변성 폴리올레핀 수지 수성 분산체 0-1(고형분 농도:20질량%, IPA:0질량%, DMEA:0.9질량%)을 얻었다. 수 평균 입자지름은 80nm였다.
- [0116] <PP계 산변성 폴리올레핀 수지 수성 분산체 0-2의 제조>
- [0117] 프로필렌-부텐-에틸렌 3원 공중합체(홀스 제펜사제 베스트 프라스트 708, 프로필렌/부텐/에틸렌=64.8/23.9/11.3(질량%)) 280g을 4개구 플라스크내, 질소분위기 하에서 가열 용융시킨 후, 계내 온도를 170℃로 유지해서 교반 하, 불포화 카르복실산으로서 무수 말레산 32.0g과 라디칼 발생체로서 디쿠밀퍼옥시드 6.0g을 각각 1시간에 걸쳐서 첨가하고, 그 후 1시간 반응시켰다. 반응 종료후, 얻어진 반응물을 다량의 아세톤중에 투입하고, 수지를 석출시켰다. 이 수지를 아세톤으로 수회 더 세정하고, 미반응의 무수 말레산을 제거한 후, 감압 건조기중에서 감압 건조하고, 산변성 폴리올레핀 수지(프로필렌/부텐/에틸렌/무수 말레산=60.3/22.2/10.5/7.0(질량%), MFR:50g/10분, 용점:135℃)를 얻었다.
- [0118] 히터가 부착된 밀폐 가능한 내압 1리터용량 유리용기를 구비한 교반기를 이용하여, 이 산변성 폴리올레핀 수지 60.0g과, 45.0g의 에틸렌글리콜-n-부틸에테르(Bu-EG)와, 6.9g의 DMEA(수지중의 무수 말레산 단위의 카르복실기에 대하여 1.0배 당량)와, 188.1g의 증류수를 상기 유리용기내에 투입하고, 교반 날개의 회전속도를 300rpm으로 해서 교반했다. 그러한 결과, 용기 저부에는 수지의 침전은 확인되지 않고 부유 상태로 되어 있는 것이 확인되었다. 그래서 이 상태를 유지하면서 10분후에 히터의 전원을 넣어 가열했다. 그리고 계내 온도를 140℃로 유지해서 60분간 더 교반했다. 그 후에 공냉으로 회전속도 300rpm인 상태로 교반하면서 실온(약 25℃)까지 냉각했다. 그 후에 수성 매체로부터 유기용제를 제거하기 위해서 로터리 에바포레이터를 사용하고, 물을 첨가하면서 베스온도 80℃에서 수성 매체의 일부를 증류제거했다. 그 후에 공냉으로 실온(25℃)까지 냉각한 후, 300메시의 스테인레스제 필터(선지름 0.035mm, 평직)로 가압 여과(공기압 0.2MPa)함으로써 유백색의 균일한 산변성 폴리올레핀 수지 수성 분산체 0-2(고형분 농도:20질량%, Bu-EG:0질량%, DMEA:1.0질량%)를 얻었다. 수 평균 입자지름은 100nm였다. 또, 필터 상에는 잔존 수지는 거의 없었다.
- [0119] <PP계 산변성 폴리올레핀 수지 수성 분산체 0-3의 제조>
- [0120] 히터가 부착된 밀폐 가능한 내압 1리터용량 유리용기를 구비한 교반기를 이용하여 산변성 프로필렌 수지(산요 카세이사제 유멕스 1001, 프로필렌/무수 말레산=97.7/2.3(질량%), 산가:26mgKOH/g, MFR:65g/10분(160℃하에서의 측정 결과), 용점:153℃)를 60g, DMEA를 6.3g, IPA를 60g, 증류수를 174g 투입하고, 밀폐한 후, 300rpm으로 교반하면서 160℃(내부온도)까지 가열했다. 교반 하, 160℃에서 1시간 유지한 후, 히터의 전원을 끄고 실온까지 교반 하에서 자연냉각하고, 냉각후, 수성 매체로부터 유기용제를 제거하기 위해서 로터리 에바포레이터를 사용하고, 물을 첨가하면서 베스 온도 80℃에서 수성 매체의 일부를 증류제거했다. 그 후에 공냉dmfh 실온(25℃)까지 냉각한 후, 300메시의 스테인레스제 필터(선지름 0.035mm, 평직)로 가압 여과(공기압 0.2MPa)하고, 유백색의 균일한 산변성 폴리올레핀 수성 분산체 0-3(고형분 농도:20질량%, IPA:0질량%, DMEA:2.0질량%)을 얻었다. 수 평균 입자지름은 90nm였다.
- [0121] <PE계 산변성 폴리올레핀 수지 수성 분산체 0-4의 제조>
- [0122] 상기 산변성 폴리올레핀 수지 수성 분산체 0-1의 제조에 있어서, 로터리 에바포레이터를 사용한 유기용제의 제거를 행하지 않은 것 외에는 같은 방법에 의해 유백색의 균일한 산변성 폴리올레핀 수지 수성 분산체 0-4(고형

분 농도:20질량%, IPA:30질량%, DMEA:1.0질량%)를 얻었다. 수 평균 입자지름은 80nm였다.

[0123] 실시예 1

[0124] <수지층 형성용 액상물 U-10의 제조>

[0125] 수성 분산체 0-1과, 폴리비닐알콜 수용액(니폰 수비 포발사제 VC-10, 평균 중합도:1,000, 고형분 농도:10질량%)과, 옥사졸린 화합물의 수성 용액(니폰 쇼쿠바이사제 에포크로스 WS-700, 고형분 농도:25질량%)을 각 성분의 고형분 질량 비율이 100:300:5가 되도록 혼합하고, 그 후에 물로 희석해서 고형분 농도 8질량%의 액상물 U-10을 얻었다.

[0126] <이형 필름의 제조>

[0127] 폴리에틸렌테레프탈레이트(니폰 에스텔사제 UT-UBR, 고유 점도:0.62, 유리전이온도:78℃, 용점:255℃)를 스크류 지름 90mm의 압출기에 투입해서 280℃에서 용융한 A층 형성용 수지와, 실리카 입자(닛키 쇼쿠바이사제 OSCAL(EN-5001SIV), 입경 1.0μm)를 함유량이 0.030질량%가 되도록 첨가한 폴리에틸렌테레프탈레이트(고유점도:0.62, 유리전이온도:78℃, 용점:255℃)를 스크류 지름 65mm의 압출기에 투입해서 280℃에서 용융한 B층 형성용 수지를 2층 피드 블록내에서 합류시키고, 총두께가 380μm, 두께의 비(A층/B층)가 22/3이 되도록 조정해서 T다이 출구로부터 압출하고, 급냉 고화해서 A층과 B층으로 이루어지는 미연신 필름을 얻었다.

[0128] 이 미연신 필름을 롤식 세로 연신기로 85℃의 조건 하, 3.5배로 연신하고, 그 후에 수지층 형성용 액상물 U-10을 120메시의 그라비아롤로 2.7g/m<sup>2</sup>가 되도록 A층 표면에 도포하고, 50℃의 열풍 건조로를 20초 통과시켰다.

[0129] 그 후에 연속적으로 시트 단부를 플랫식 연신기의 클립에 파지시키고, 100℃의 조건 하, 가로 4.5배로 연신을 실시하고, 그 후에 가로방향의 이완율을 3%로 하고, 200~210℃에서 2초간이상 열처리한 후에 230℃에서 3초간의 열처리를 실시하고, 두께 25μm의 2축 연신 폴리에스테르 필름의 한쪽 면에 두께 0.05μm의 수지층이 형성된 이형 필름을 얻었다.

[0130] 얻어진 이형 필름은 표면에 하드 크롬 도금이 실시된 접압롤(최대 높이 SRmax가 7μm)을 이용하여 외경이 10.5cm의 지관 위에 폭 800mm, 권취 장력 118N/m, 권취 접압 118N/m, 권취 속도 100m/분의 조건으로 길이 500m의 롤로 권취했다. 접압롤의 마찰계수는 0.3이며, 필름의 파지 각도는 120°로 했다.

[0131] 실시예 2

[0132] 가교제로서 카르보다이미드 화합물(닛신보사제 카르보다이리트 SV-02)을 사용하고, 산변성 폴리올레핀 수지 100질량부에 대하여 19질량부가 되도록 한 이외는 실시예 1과 동일하게 해서 이형 필름을 얻었다.

[0133] 실시예 3~9, 비교예 1~4

[0134] 수지층 형성용 액상물에 있어서의 산변성 폴리올레핀 수지 수성 분산체의 종류, 및 산변성 폴리올레핀 수지 100질량부에 대한 폴리비닐알콜이나, 옥사졸린 화합물의 질량부를 표 1에 기재한 바와 같이 변경한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 해서 이형 필름을 얻었다.

[0135] 비교예 5~8

[0136] 수지층 형성용 액상물을 도포하지 않은 것 외에는 실시예 1과 동일하게 해서 권취된 필름에 대해서 마이어바를 이용하여 표 1에 기재된 조성의 수지층 형성용 액상물을 도포한 후, 120℃에서 30초간 건조시켜서 필름 상에 두께 0.2μm의 수지층을 형성시키고, 50℃에서 2일간 에이징을 행하여 이형 필름을 얻었다.

[0137] 비교예 9

[0138] 수지층 형성용 액상물을 도포하지 않은 것 외에는 실시예 1과 동일하게 해서 필름롤을 권취했다.

[0139] 실시예, 비교예에서 사용한 수지층 형성용 액상물의 구성과, 얻어진 이형 필름의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

비교예	종류	수지층 형성용 액상물				이형 필름 특성					
		산변성 폴리올레핀 수지 성분산체	폴리비닐알콜	종류	부	수지층면		박리력	접촉각	반대면	
						표면 거칠기	접촉각				
						SRa [nm]	SRz [ $\mu$ m]	고무계 피착체 [N/cm]	아크릴계 피착체 [N/cm]	[ $^{\circ}$ ]	[ $^{\circ}$ ]
1	U-10	O-1	부	WS-700	5	5.0	0.06	0.1	1.3	96.4	67.0
2	U-11	O-1	300	SV-02	19	4.7	0.04	0.1	1.4	95.8	66.7
3	U-12	O-1	400	WS-700	5	3.6	0.05	0.1	1.4	92.6	62.4
4	U-13	O-1	800	WS-700	5	3.0	0.06	0.1	1.5	90.5	65.3
5	U-20	O-2	300	WS-700	7	14.2	1.14	0.2	2.7	100.8	66.2
6	U-21	O-2	210	WS-700	7	19.9	1.29	0.2	2.2	99.6	66.5
7	U-30	O-3	300	WS-700	5	4.8	0.43	0.2	2.5	95.5	67.5
8	U-31	O-3	300	WS-700	3	4.5	0.20	0.2	2.7	96.2	66.6
9	U-32	O-3	300	WS-700	15	5.0	0.33	0.2	2.7	96.0	67.1
1	U-14	O-1	0	WS-700	5	5.5	0.19	1.2	1.1	93.2	67.8
2	U-15	O-1	43	WS-700	7	5.7	0.22	0.6	1.1	92.2	67.8
3	U-22	O-2	30	WS-700	5	15.2	1.04	0.7	2.0	91.8	63.8
4	U-23	O-2	100	WS-700	5	13.3	1.21	0.6	2.2	95.3	64.4
5	U-10	O-1	300	WS-700	5	5.0	0.06	0.6	1.8	95.6	83.6
6	U-15	O-1	43	WS-700	7	5.7	0.22	1.0	1.1	95.2	81.6
7	U-16	O-4	300	WS-700	10	6.3	0.31	0.6	3.5	95.2	82.2
8	U-17	O-4	1000	WS-700	10	4.7	0.26	0.6	3.2	98.1	83.9
9	-	-	-	-	-	6.0	0.14	2.1	3.6	59.2	65.0

부: 산변성 폴리올레핀 수지 100질량부에 대한 질량부  
 WS-700: 옥시폴린 화합물  
 SV-02: 카르보디이미드 화합물

[0140]

[0141]

실시예 1~9에서는 모두 수지층과 고무계 피착체 사이의 박리력이 작아 우수한 이형성을 나타냈다. 또한 수지층의 접촉각은 90~100° 인 것에 대해, 반대면의 접촉각은 60~70° 이며, 수지층이 형성되어 있지 않은 비교예 9의 값과 동등하며, 이형 필름의 반대면은 수지층에 의한 오염이 발생되지 않는 것이 확인되었다.

[0142]

비교예 1~4에서는 수지층의 반대면의 접촉각은 실시예 1~9와 동등하며, 수지층에 의한 오염이 발생하지 않지만, 폴리비닐알콜의 함유량이 적기 때문에 수지층과 고무계 피착체 사이의 박리력이 커서 이형성이 떨어지는 것이었다.

[0143]

비교예 5~8에서는 수지층은 폴리에스테르 필름이 긴장한 상태에 있어서, 고온에서 열처리된 것이 아니기 때문에 이형성이 낮고, 수지층과 고무계 피착체 사이의 박리력이 큰 것이었다. 또한 수지층의 반대면의 접촉각은 81.6~83.9° 이며, 폴리에스테르 수지 표면의 접촉각인 60~70° 보다 수지층 표면의 접촉각 90~100° 에 가까운

값을 나타내고, 반대면이 수지층에 의해 오염되어 있고, 이 이형 필름을 사용하면 가공 공정에 대한 오염의 우려가 있다.

[0144]

비교예 9에서는 수지층이 형성되어 있지 않으므로 고무계 피착체의 박리에는 큰 힘을 요하고, 박리후의 피착체 표면에 예기치 않은 불필요한 모양을 발생시켰다.