

(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
2023年3月9日(09.03.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/032793 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/031952

(22) 国際出願日: 2022年8月24日(24.08.2022)

(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 2021-141171 2021年8月31日(31.08.2021) JP

(71) 出願人: 東洋紡株式会社(Toyobo Co., Ltd.)
[JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 小野 侑司(Ono Yuji); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 中谷 充晴(Nakatani Mitsuharu); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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))

(54) Title: MOLD RELEASE FILM FOR RESIN SHEET MOLDING

(54) 発明の名称: 樹脂シート成型用離型フィルム

(57) Abstract: [Problem] To provide a mold release film for resin sheet molding such that it is possible to provide a resin sheet that has both high smoothness and a good slipping property, substantially without addition of particles to the inside of the resin sheet. The present invention particularly relates to a mold release film for resin sheet molding of resin sheets used for electronic components and optical uses. [Solution] This mold release film for resin sheet molding is one in which a mold release layer is layered directly, or with an other layer interposed therebetween, on at least one surface of a base material film, wherein the kurtosis Ssk of the surface of the mold release layer is 1 or less.

(57) 要約: 【課題】樹脂シート内部に実質的に粒子添加することなく高平滑でかつ良好な滑り性を併せ持つ樹脂シートを提供することができる樹脂シート成型用離型フィルムを提供すること。特に電子部品、光学用途に用いられる樹脂シート成型用の離型フィルムに関する。【解決手段】基材フィルムの少なくとも片面に直接又は他の層を介して離型層が積層された、樹脂シート成型用離型フィルムであって、前記離型層の表面の尖り度Sskが1以下である、樹脂シート成型用離型フィルム。

WO 2023/032793 A1

明 細 書

発明の名称：樹脂シート成型用離型フィルム

技術分野

- [0001] 本発明は、樹脂シート成型用の離型フィルムに関する。特に電子部品、光学用途に用いられる樹脂シート成型用の離型フィルムに関する。
- [0002] 従来、ポリエステルフィルムを基材とした離型フィルムは、耐熱性や機械特性が高く、粘着シートやカバーフィルム、高分子電解質膜、誘電体樹脂シートなどの樹脂シートの溶液製膜時に使用する工程フィルムとして使用されてきた。近年、電子部品や光学用途に用いられる樹脂シートには、高い平滑性や透明性が求められるため、工程フィルムとして使用する離型フィルムの表面にも高い平滑性が求められてきた。そのため、特許文献1～3に記載されるような技術が開示されており、離型層の表面の表面粗さを低くしたものが提案されている。
- [0003] しかし、例えば光学用途では透明性などを高めるために高い平滑性が求められる一方で、平滑性が高いと滑り性が悪化し、搬送工程などでキズが入り歩留まりが低下する恐れがあった。また、電子部品用途では、電気特性を向上させるために平滑性が求められる一方で、平滑性が高すぎると滑り性が悪く、樹脂シートをロール上に巻き取る際に巻きズレ、シワの混入などが発生し、うまく巻くことができず電子部品の性能が落ちる懸念があった。
- [0004] これらを改善するために、特許文献4～6には樹脂シート内に特定の粒子を添加し、滑り性を持たすことが提案されている。また、特許文献7では樹脂シート上に易滑層を設けることですべり性を持たせることが提案されている。特許文献8には、表面に一定のRa（算術平均粗さ）やSm（凹凸の平均間隔）を持つ保護フィルムを張り合わせることで改良することが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2012-144021号公報

特許文献2：特開2014-154273号公報

特許文献3：特開2015-182261号公報

特許文献4：特開2019-095661号公報

特許文献5：特開平7-138471号公報

特許文献6：特開2016-053177号公報

特許文献7：特開2006-123465号公報

特許文献8：特開2004-130736号公報

特許文献9：特開2012-061712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、特許文献4～7の方法では、得られる樹脂シート内に粒子を含むため、内部ヘイズが上がるなど透明性が不十分となる場合や、粒子が凝集し、領域表面最大突起高さ S_p が大きくなり、樹脂シートにダメージを与えてしまう懸念がある。特許文献8の方法では、凹凸面形状を有する部材を樹脂シートへ密着させて、樹脂シートへ凹凸を転写しているが、転写させる樹脂シートが軟化している必要があるため、樹脂シートの樹脂種や工程条件が限定されてしまう。また、圧力をかけて密着させているため、樹脂シートへダメージを与えてしまう。特許文献9の方法では、転写された凹凸の R_a が大きすぎるため、薄膜の樹脂シートの場合は樹脂シートにダメージを与える可能性がある。

本発明は、上記課題を解決するものであり、樹脂シート内部に実質的に粒子添加することなく高平滑でかつ良好な滑り性を併せ持つ樹脂シートを提供することができる樹脂シート成型用離型フィルムを提案する。

[0007] そこで、本発明者らは、離型フィルムへの粒子添加ではなく、樹脂相分離によって微細な凹凸を設け、かつ凸部に比べて凹部の割合が大きくなる本願発明によって、樹脂シートへ効率よく凸部が転写され、小さい領域表面粗さ S_a でも効果的に樹脂シートへ滑り性を付与することができることを見出した

。

また、本発明は、上記効果に加え、領域表面最大突起高さ S_p も小さく、粒子の脱落もないため、樹脂シートへダメージを与えることなく、良好に安定した滑り性を与える、樹脂シート成型用離型フィルムを提供する。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは鋭意検討した結果、平滑な基材フィルム上に、特定の樹脂を少なくとも含む塗液を、好ましくは特定の条件で塗工し乾燥・硬化させることにより、積層フィルム表面に相分離構造に起因した凹凸を成形することを見出し、粒子など等を含有することなく良好な滑り性を持たせることに成功した。

[0009] 即ち、本発明は以下の構成よりなる。

[1] 基材フィルムの少なくとも片面に直接又は他の層を介して離型層が積層された、樹脂シート成型用離型フィルムであって、前記離型層の表面の尖り度 S_{sk} が1以下である、樹脂シート成型用離型フィルム。

[2] 一態様において、離型層の表面の領域表面最大突起高さ S_p が500nm以下であり、領域表面粗さ S_a が2nm以上200nm以下である。

[3] 一態様において、負荷面積率10%における突出突起部の体積： $V_m(10)$ と負荷面積率80%における突出谷部の体積： $V_v(80)$ の比率： $V_m(10)/V_v(80)$ が以下の関係式を満たす：
 $0 < V_m(10)/V_v(80) \leq 1.5$ 。

[4] 一態様において、離型層が実質的に粒子を含有しない。

[5] 一態様において、離型層が、1分子内に3以上の反応性基を有するエネルギー線硬化型樹脂(I)と、前記樹脂(I)と相分離して海島構造を形成する樹脂(II)と、離型成分(III)を少なくとも含む組成物が硬化されてなる層である。

[6] 一態様において、本発明は、上記樹脂シート成型用離型フィルムに積層できる(積層される)樹脂シートを提供し、当該樹脂シートにおける離型層側の面は、前記離型フィルムの離型面形状が転写された形状を有する。

発明の効果

[0010] 本発明の樹脂シート成型用離型フィルムは、高平滑でかつ良好な滑り性を併せ持つ樹脂シートを提供することができる離型フィルムを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明について詳細に説明する。

[0012] 本発明は、基材フィルムの少なくとも片面に直接又は他の層を介して離型層が積層された、樹脂シート成型用離型フィルムであって、前記離型層の表面の尖り度 S_{sk} が1以下である、樹脂シート成型用離型フィルムに関する。

本願発明は、好ましくは、樹脂を相分離させることによって微細な凹凸を形成するため、従来から行われてきた樹脂添加による表面形成とは異なる効果を得ることができる。例えば、離型層内に粒子を実質的に含まないため、内部ヘイズが上がるなど透明性が不十分となることを抑制できる。本発明は優れた透明性を有するので、樹脂シート製造時における欠陥の確認、離型フィルム自体の欠陥の確認を容易に行うことができる。

更に、離型層内に粒子を含有しないため、離型層中で粒子が凝集することを抑制でき、領域表面最大突起高さ S_p が大きくなることを抑制できる。その結果、例えば、離型フィルム上に形成された樹脂シートの穴あきや破断を抑制することができる。

加えて、本発明は、離型フィルム上に均一な凹凸が形成できるため、樹脂シートに対しても均一な形状の凹凸面を形成できる。その結果、安定した滑り性を示す樹脂シートを提供できる。

[0013] 本発明は、好ましくは、特定の条件で離型層を形成することで、上記効果をより顕著に奏することができるものと考えられる。その結果、例えば、離型層は、凸部に比べて凹部の割合が大きい離型層を形成できる。特定の理論に限定して解釈すべきではないが、凸部に比べて凹部の割合が大きい離型層を形成することで、樹脂シートへ効率よく凸部を形成することができ、樹脂シートへ良好な滑り性を付与することができる。

ここで、本発明に係る樹脂シートは、離型層と接する側の面の表面形状は、本発明に係る離型フィルムの離型面の形状が転写された形状を有する。本発明においては、従来の転写フィルムとは異なり、すなわち、離型フィルムの凸部を樹脂シートに押圧し、樹脂シートに凹部が形成される従来の態様とは異なり、樹脂シートへ効率よく凸部を形成する態様である。

より詳細には、本発明は、離型層が有する凹部に、樹脂シートを形成する組成物が流入し、硬化することで、樹脂シート表面に凸部を形成できる。

また、本発明の離型層であれば、樹脂シートに形成される凸部の形状を破損することなく、離型層から剥離できる。

更に、本発明においては、離型フィルムの凸部を樹脂シートに押圧する態様ではないため、樹脂シートの薄膜化にも対応できる。例えば、薄膜の樹脂シートであっても、要求される膜厚を有しながらも、樹脂シートへ良好な滑り性を付与することができる。特定の理論に限定して解釈すべきではないが、離型フィルムの凸部を樹脂シートに押圧する態様では、離型層を樹脂シートに押圧する際、樹脂シートの厚み方向に力が印加されるため、極めて薄い樹脂シートであれば、ピンホールなどが生じる恐れがあり、樹脂シートに厚みムラを生じさせる可能性がある。

しかし、本発明であれば、樹脂シートへ効率よく凸部を形成できるため、樹脂シートに要求される膜厚を均一に保持しながら、その上、適切な凸部を形成できるので、得られる樹脂シートは、巻取り性に優れ、その上、本来要求される特性も十分に発揮できる。このため、本発明は、例えば、樹脂シートの薄膜化により大きく貢献できる。

また、樹脂シートの最大谷部深さを浅くでき、得られる樹脂シートは破れにくい。

[0014] 一態様において、本発明は、基材フィルムの少なくとも片面に直接又は他の層を介して離型層を有しており、離型層の表面の領域表面粗さ（ S_a ）が2 nm以上200 nm以下であり、最大表面突起高さ（ S_p ）が500 nm以下である。一態様において、前記離型層が、1分子内に3以上の反応性基を

有するエネルギー線硬化型樹脂（I）と、前記樹脂（I）と相分離して海島構造を形成する樹脂（II）と、離型成分（III）を少なくとも含む組成物が硬化されてなることを特徴とする樹脂シート成型用離型フィルムを好ましい態様とするものである。

[0015] （基材フィルム）

本発明における離型フィルムは、基材と、前記基材の表面に配置された離型層とを備える。前記離型フィルムの離型層上に樹脂シートを配置すると、樹脂シートを基材と同様の形状に成形できる。また、離型層と樹脂シートとは容易に剥離するため、樹脂シートの形状を所望の形状に変形、維持することもできる。離型層は、基材の表面の一面に配置されていてもよいし、両面に配置されていてもよい。

[0016] 基材としては、公知の基材を用いることができる。たとえば、基材として、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリアミドなどによって形成された樹脂フィルムを用いることができる。特にコストや生産性の観点からポリエステルフィルムが好ましく、ポリエチレンテレフタレートフィルムがさらに好ましい。

[0017] 基材の厚みは、 $10\mu\text{m}$ 以上 $188\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $25\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。基材の厚みが $10\mu\text{m}$ 以上であることにより、基材生産時、加工工程、成型の時に、熱により変形を抑制できる。一方、基材の厚みが $188\mu\text{m}$ 以下であると、基材に要求される物性を満たしながらも、使用後に廃棄する基材の量を抑制でき、環境負荷への負担を小さくできる。

[0018] 基材と離型層の間には、接着性を向上させるための易接着コートが配置されていてもよい。また、基材の離型層を配置する面と反対の面には、易滑性や耐熱性、帯電防止性などを付与するためのコートが配置されていてもよい。

[0019] 本発明に用いる基材フィルムの離型層を積層する面の領域表面平均粗さ（S

a) は、1 nm以上50 nm以下の範囲にあることが好ましく、より好ましくは2 nm以上30 nm以下である。本発明に用いる基材フィルムの離型層を積層する面の領域表面最大突起高さ (S_p) は、2 μ m以下であることが好ましく、より好ましくは1.5 μ m以下である。 S_a が50 nm以下であり、(S_p)が2 μ m以下であれば、離型層の厚みムラの抑制及び離型層の表面の平滑性を一定に保つことができ、更には、樹脂シートの厚みムらを低減でき、樹脂シートを離型フィルムから剥離した際に厚みが薄い部分を起点に破ける可能性を抑制できる。

[0020] 本発明に用いる基材フィルムの離型層を積層する面とは反対の領域表面平均粗さ (S_a) は、10～100 nmの範囲にあることが好ましく、より好ましくは2～30 nmである。本発明に用いる基材フィルムの離型層を積層する面とは反対の領域表面最大突起高さ (S_p) は、2 μ m以下であることが好ましく、より好ましくは1.5 μ m以下である。 S_a が10 nm以上であれば、離型面と反離型面のすべり性が向上し、巻取性に優れる。また、(S_p)が2 μ m以下であれば巻き取った際に、離型層の表面へダメージを与えることがなく、離型層が一部剥がれる可能性が低減される。さらに、樹脂シートを離型フィルムから剥離した際に離型層が剥がれた部分を起点に破ける可能性を抑制できる。

[0021] 本発明に用いる基材フィルムのヘイズは10%以下であることが好ましく、5%以下であることがさらに好ましい、3%以下であることがよりさらに好ましい。ヘイズが10%以下であれば、離型フィルムや離型フィルム上に樹脂シートを加工した際に外観検査が容易である。

[0022] 本発明における基材フィルムは、ポリエステルフィルム屑、ペットボトルの再生原料を使用することができる。本発明においては、このようなフィルム屑、ペットボトルの再生原料を使用することができるため、環境負荷を大きく低減できる。その上、フィルム屑、ペットボトルの再生原料を含む態様においても、フィルムの滑り性の向上、空気の抜けやすさを保つことができる。本発明の離型層は、様々な用途において使用されたポリエステルフィル

ムを、適切に回収、処理し、再利用することができる。

このような再生原料（材料）を含む場合、基材フィルムの離型層を積層する面の領域表面平均粗さ（ S_a ）が1～50 nmの範囲内となるサイズの微粒子を含んでいてもよく、また、基材フィルムの離型層を積層する面の領域表面最大突起高さ（ S_p ）が2 μm 以下となるサイズの微粒子を含んでもよい。

[0023] 例えば、本発明の基材は、上記微粒子のサイズは（0.001 μm 以上10 μm ）の範囲であってもよい。このような範囲の大きさを有する微粒子であれば、叙述した、基材フィルムの離型層を積層する面の領域表面平均粗さ（ S_a ）、領域表面最大突起高さ（ S_p ）を満たすことができる。

一態様において、基材は、実質的に無機粒子を含まない表面層を有し、この表面層の上に離型層が積層されてもよい。

[0024] 上記ポリエステルフィルム基材は、単層であっても2層以上の多層であっても構わない。例えば、基材フィルムは、粒径1.0 μm 以上の粒子を実質的に含まない表面層Aと、粒子を含む表面層Bとを有するポリエステルフィルムであってもよい。好ましくは、表面層Aは、粒径1.0 μm 以上の無機粒子を実質的に含まない。

この態様において、表面層Aに、粒径1.0 μm 未満1 nm以上の粒子は存在してもよい。表面層Aが、粒径1.0 μm 以上の粒子、例えば無機粒子を実質的に含まないことにより、樹脂シートに基材中の粒子形状が転写して不具合が生じることを低減できる。

一態様において、表面層Aは、粒径1.0 μm 未満の粒子についても含有しないことで、樹脂シートに基材中の粒子形状が転写して不具合が生じることを、より効果的に抑制できる。

一態様において、上記ポリエステルフィルム基材は、少なくとも片面には実質的に無機粒子を含まない表面層Aを有する積層フィルムであることが好ましい。これにより、更に効果的に、樹脂シートに基材中の粒子形状が転写して不具合が生じることを抑制できる。

例えば、粒径 1.0 μm 未満の粒子を実質的に含有しない表面層 A は、粒径 1.0 μm 以上の粒子についても実質的に含まない態様が好ましい。

[0025] ここで、本発明において、「粒子を実質的に含有しない」とは、例えば、1.0 μm 未満の無機粒子の場合、ケイ光 X 線分析で無機元素を定量した場合に 50 ppm 以下、好ましくは 10 ppm 以下、最も好ましくは検出限界以下となる含有量を意味する。これは積極的に粒子をフィルム中に添加させなくても、外来異物由来のコンタミ成分や、原料樹脂あるいはフィルムの製造工程におけるラインや装置に付着した汚れが剥離して、フィルム中に混入する場合があるためである。また、「粒径 1.0 μm 以上の粒子を実質的に含まない」とは、積極的に粒径 1.0 μm 以上の粒子を含まないことを意味する。

2 層以上の多層構成からなる積層ポリエステルフィルムの場合は、実質的に無機粒子を含有しない表面層 A の反対面には、無機粒子などを含有することができる表面層 B を有することが好ましい。

積層構成としては、離型層を塗布する側の層を A 層、その反対面の層を B 層、これら以外の芯層を C 層とすると、厚み方向の層構成は離型層 / A / B、あるいは離型層 / A / C / B 等の積層構造が挙げられる。当然ながら C 層は複数の層構成であっても構わない。また、表面層 B には無機粒子を含まないこともできる。その場合、フィルムをロール状に巻き取るための滑り性付与するため、表面層 B 上には少なくとも無機粒子とバインダーを含んだコート層を設けることが好ましい。

[0026] (離型層)

本発明の離型層は、1 分子内に 3 以上の反応性基を有するエネルギー線硬化型樹脂 (I) と、前記樹脂 (I) と相分離して海島構造を形成する樹脂 (II) と、離型成分 (III) を少なくとも含む組成物を硬化してなる層であることが好ましい。樹脂 (I) と樹脂 (II) が相分離して海島構造を形成することで、粒子を含まず、凹部の多い凹凸を簡便に形成できるため、領域表面粗さ S_a が小さくても樹脂シートへ効率よく凸部を与え、滑り性を付与す

ることができる。また、領域表面粗さ S_a が低いことから粗大突起が発生せず、領域表面最大突起高さ S_p が低いことから、樹脂シートへダメージを与えることなくすべり性を付与することができる。また、相分離により凹凸を形成するため、エンボス加工のように樹脂シートへ加圧する必要がなく、樹脂シートにダメージを与えることがないため好ましい。

[0027] (樹脂 (I))

本発明で用いる樹脂 (I) としては、1 分子内に 3 以上の反応性基を有するエネルギー線硬化型樹脂を用いることができる。1 分子内に 3 以上の反応性基を有することで、高弾性率の離型層となり、樹脂シート剥離時の離型層の変形を抑制し、重剥離化を抑制することができる。また、離型層の耐溶剤性を向上させることができるため樹脂シート塗工時に溶剤による離型層の浸食なども防げるため好ましい。また、1 分子内に 3 以上の反応性基を有するエネルギー線硬化型樹脂としては、エネルギー線により直接的に反応するか、または間接的に発生した活性種により反応するかは特に限定しない。樹脂 (I) の添加量は、離型層を形成する組成物における固形分 100 質量部に対して、60～98 質量%が好ましく、80～97 質量%が好ましい。60 質量%以上添加することで高弾性率の離型層を維持することができる。

なお、本明細書において、離型層を形成する組成物における固形分は、特に記載がない限り、樹脂 (I)、樹脂 (II)、離型成分 (III) 及び開始剤成分の固形分の合計 100 質量部を意味する。

[0028] エネルギー線硬化型樹脂 (I) の反応性基としては、(メタ) アクリロイル基、アルケニル基、アクリルアミド基、マレイミド基、エポキシ基、シクロヘキセンオキシド基などが挙げられる。その中でも、加工性に優れる(メタ) アクリロイル基を有するエネルギー線硬化型樹脂が好ましい。

[0029] アクリロイル基を有するエネルギー線硬化型樹脂としては、モノマー、オリゴマー、ポリマーに限定されず使用できる。また、少なくとも 1 分子内に 3 以上の反応性基を有する樹脂を含有している必要があるが、分子内に 1～2 の反応性基を有する樹脂など 2 以上の樹脂を混合して使用することもでき

る。これら反応基数が少ない樹脂を混合することで、カールなどを抑制することができる。

[0030] 分子内に3以上の(メタ)アクリロイル基を有するエネルギー線硬化型モノマーとしては、イソシアヌル酸トリアクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレートとそれらのエチレンオキサイド変性物、プロピレンオキサイド変性物、カプロラクトン変性物等が挙げられる。

[0031] 分子内に1～2の反応性基を有するエネルギー線硬化型モノマーとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、シクロペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、環状トリメチロールプロパンホルマール(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ペンタ

メチルピペリジニル（メタ）アクリレート、テトラメチルピペリジニル（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、シクロヘキサジオールジ（メタ）アクリレートなどのモノマー類とそれらのエチレンオキサイド変性物、プロピレンオキサイド変性物、カプロラクトン変性物等が挙げられる。

[0032] 分子内に3以上の（メタ）アクリロイル基を有するエネルギー線硬化型オリゴマー類としては、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート、エポキシアクリレート、シリコーン変性アクリレートなどが挙げられ、一般に市販されているものが使用できる。例えば、荒川化学工業社製ビームセット（登録商標）シリーズ、新中村化学社製NKオリゴシリーズ、ダイセル・オルネクス社製EBECRYLシリーズ、大阪有機化学工業社製ビスコートシリーズ、共栄社化学社製ウレタンアクリレートシリーズ、DIC社製ユニディックシリーズなどが挙げられる。

[0033] 分子内に3以上の（メタ）アクリロイル基を有するエネルギー線硬化型ポリマー類としては、ポリマーに（メタ）アクリロイル基をグラフトしたグラフトポリマーや、多官能アクリルモノマーをポリマー末端に付加させたブロックポリマーなどが挙げられる。ポリマー類としては、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオルガノシロキサンなど使用でき、特に限定されるものではない。

[0034] （樹脂（I I））

本発明で用いる樹脂（I I）としては、樹脂（I）と同一の溶媒に溶解し塗剤（塗膜形成前の組成物）の状態では均一に溶解した状態であるが、溶媒の乾燥、硬化を経ることで互いに非相溶となり、樹脂（I）を海成分とし樹脂（I I）を島成分として海島構造を形成することが必要である。樹脂（I I）としては前記要件を満たせば特に限定せず使用できる。2以上の樹脂を同時に用いることもできる。樹脂（I I）の添加量は、離型層を形成する組成物

における固形分100質量部に対して、1～30質量%が好ましく、1～10質量%が好ましい。1質量%以上添加することで十分な凹凸を形成することができ、30質量%以下にすることで離型層の架橋度が高く、剥離時の温度依存性が低く好ましい。

[0035] 樹脂(11)としては、例えば、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、セルロース系樹脂など、溶剤可溶型であれば特に限定なく使用できる。

[0036] ポリエステル樹脂として、特に限定されず、市販のものを使用することができる。例えば、東洋紡社製バイロン(登録商標)シリーズ、日本合成化学工業社製ニチゴーポリエステル(登録商標)シリーズなどが挙げられる。

[0037] アクリル樹脂としては、アクリル酸エステルを重合したオリゴマー、ポリマーをいい、ホモポリマーであってもコポリマーであっても構わない。また、市販のものを使用することができる。例えば、DIC株式会社製アクリレック(登録商標)シリーズ、東亜合成社製ARFON(登録商標)シリーズなどが挙げられる。

[0038] (離型成分(111))

本発明で用いる離型成分(111)としては、ポリオルガノシロキサン、フッ素化合物、長鎖アルキル化合物、ワックス類などグリーンシートと剥離できる材料であればよく特に限定はない。またこれらの材料に(メタ)アクリロイル基などの樹脂(I)と反応して結合できる官能基を有する材料が好ましい。また2種以上の材料を混合して用いることもできる。離型成分(111)の添加量は、離型層を形成する組成物における固形分100質量部に対して、0.05～10質量%が好ましく、0.1～5質量%がさらに好ましい。0.05質量%以上添加されていれば剥離力が軽く、10質量%以下であれば離型層の架橋度が高く、剥離時の温度依存性が低く好ましい。

[0039] ポリオルガノシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリフェニルシロキサンなどの他、一部を有機変性したシロキサン系化合物や、ポリオルガノシロキサンを有するブロックポリマーや、ポ

リオルガノシロキサンをグラフトしたポリマーなども使用できる。市販のものとしては、例えば、ビックケミージャパン社製B Y K（登録商標）シリーズ、日油社製モディパー（登録商標）シリーズなど使用できる。

[0040] フッ素化合物としては、特に限定されず、市販のものを使用することができる。例えば、D I C社製メガファック（登録商標）シリーズなどが挙げられる。

[0041] 長鎖アルキル化合物としては、長鎖アルキルアクリレートを共重合したアクリルポリマーや、長鎖アルキルをグラフトしたグラフトポリマー、長鎖アルキルを末端に付加させたブロックポリマーなどが挙げられる。また特に限定されず、市販のものを使用することができる。例えば、日立化成社製テスファイン（登録商標）シリーズ、ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ社製ピーロイル（登録商標）などが挙げられる。

[0042] 活性エネルギー線としては、例えば、赤外線、可視光線、紫外線、X線のような電磁波、電子線、イオンビーム、中性子線および α 線のような粒子線等が挙げられ、これらの中でも、製造コストに優れる紫外線を用いるのが好ましい。

[0043] 前記活性エネルギー線を照射するときの雰囲気は、一般的な空気中でも窒素ガス雰囲気下でも構わない。窒素ガス雰囲気では、酸素濃度を減少させることでラジカル反応がスムーズに進行し離型層の弾性率を向上させることができるが、空気中で照射しても実用上問題なければ、空気中で照射の方が経済的観点から好ましい。

[0044] （光重合開始剤）

本発明の離型層にラジカル重合系樹脂を用いる場合は、光重合開始剤を添加することが好ましい。光重合開始剤としては、具体的には、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾイン安息香酸、ベンゾイン安息香酸メチル、ベンゾインジメチルケタール、2，4-ジエチルチオキサノン、1-ヒドロキシシクロ

ヘキシルフェニルケトン、ベンジルジフェニルサルファイド、テトラメチルチウラムモノサルファイド、アゾビスイソブチロニトリル、ベンジル、ジベンジル、ジアセチル、 β -クロールアンスラキノン、(2, 4, 6-トリメチルベンジルジフェニル)フォスフィンオキサイド、2-ベンゾチアゾール-N, N-ジエチルジチオカルバメート等が挙げられる。特に、表面硬化性に優れるとされる、2-ヒドロキシ-1-〔4-〔4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)-ベンジル]-フェニル〕-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-メチル-1-〔4-(メチルチオ)フェニル〕-2-モルフォリノプロパン-1-オンが好ましく、中でも2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-メチル-1-〔4-(メチルチオ)フェニル〕-2-モルフォリノプロパン-1-オンが特に好ましい。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0045] 光重合開始剤の添加量は、特に限定されない。例えば、用いられる樹脂に対して0.1から20質量%程度を用いることが好ましい。

[0046] 本発明の離型層には、本発明の効果を阻害しない範囲であれば、密着向上剤や、帯電防止剤などの添加剤などを添加してもよい。また、基材との密着性を向上させるために、離型塗布層を設ける前にポリエステルフィルム表面に、アンカーコート、コロナ処理、プラズマ処理、大気圧プラズマ処理等の前処理をすることも好ましい。

[0047] 本発明において、離型層の厚みは、その使用目的に応じて設定すれば良く、特に限定されないが、好ましくは、硬化後の離型層が0.3~5.0 μm となる範囲がよく、より好ましくは、0.5~3.0 μm である。離型層の厚みが0.3 μm 以上であるとエネルギー線硬化型共重合ポリマーの硬化性が良く、離型層の弾性率が向上するため良好な剥離性能が得られ好ましい。また、5.0 μm 以下であると、離型フィルムの厚みが薄くなってもカールを起こしにくく、樹脂シートを成型、乾燥する過程で走行性不良を起こさず

好ましい。

[0048] 本発明の離型フィルムは、離型層の表面の凹凸の尖り度 S_{sk} （スキューネスと称する場合もある）が1以下であることが好ましい。 S_{sk} が1以下であることによって、凹凸の凹部が多くなり、樹脂シートに効率よく凸部を形成させることができるため好ましい。より好ましくは0.7以下、さらに好ましくは0.5以下、最も好ましくは0以下である。

一態様において、尖り度 S_{sk} は負の値を有してもよい。例えば、 S_{sk} は-1以上であり、-0.7以上であってもよく、-0.5以上であってもよい。例えば、離型層の表面の凹凸の尖り度 S_{sk} は、-1以上1以下であり、-0.7以上1以下であってもよい。

本発明において、離型層の表面の凹凸の尖り度 S_{sk} が上記範囲を示すには、好ましくは、離型層が、1分子内に3以上の反応性基を有するエネルギー線硬化型樹脂（I）と、前記樹脂（I）と相分離して海島構造を形成する樹脂（II）と、離型成分（III）を少なくとも含む組成物が硬化されてなる層である。好ましくは、本明細書に記載する特定の条件で組成物を塗工し、乾燥・硬化させることにより、より効果的に離型層の表面の凹凸の尖り度 S_{sk} を上記範囲に調整できることを、本発明者等は見出した。

[0049] 本発明の離型フィルムは、負荷面積率10%における突出突起部の体積： $V_m(10)$ と負荷面積率80%における突出谷部の体積： $V_v(80)$ の比率： $V_m(10)/V_v(80)$ が以下の関係式を満たすことが好ましい。

$$0 < V_m(10) / V_v(80) \leq 1.5$$

$V_m(10) / V_v(80) \leq 1.5$ であれば、凹凸の凹部が多くなり、樹脂シートに効率よく突起部を形成させることができるため好ましい。より好ましくは1.0以下、さらに好ましくは0.7以下、最も好ましくは0.5以下である。

一態様において、 $V_m(10) / V_v(80)$ は0.1以上であり、例えば0.15以上であり、0.20以上であってもよい。

- [0050] 本発明の離型フィルムは、ヘイズが15%以下であることが好ましく、10%以下であることがさらに好ましい、5%以下であることがよりさらに好ましい。ヘイズが15%以下であれば、離型フィルム上に樹脂シートを加工した際に外観検査が容易である。
- [0051] 本発明の離型フィルムは、前記離型層が実質的に粒子を含有しないことが好ましい。粒子を含有しないことで粒子の凝集による粗大突起が発生しないため、転写時に樹脂シートへダメージを与えることがなく好ましい。また、粒子を含有していないため、粒子の脱落がなく、樹脂シートへのコンタミを防ぐことができるため好ましい。また、粒子の脱落によって、転写する凹凸が部分的に不安定となり滑り性が安定しないということがなく、一様な安定した滑り性を得られるため好ましい。さらに、樹脂シートが粒子を実質的に含まないので、例えば、光学用途であれば、高透明性であり、電子部品であれば優れた電気特性を示すことができる。
- [0052] 本発明の離型フィルムは、離型層の表面が適度な凹凸があることが好ましい。そのため、離型層の表面の領域表面平均粗さ（ S_a ）が2 nm以上200 nm以下であることが好ましく、例えば、2 nm以上100 nm以下であり、2 nm以上50 nm以下であってよく、5 nm以上30 nm以下がより好ましい。領域表面粗さ（ S_a ）が2 nm以上であれば、樹脂シートに凹凸を付与し、すべり性を発現させることができる。また領域表面粗さ（ S_a ）が200 nm以下であれば、樹脂シートの表面形状に影響を及ぼすことが無く好ましい。また、前記の S_a を満足し、且つ離型層の表面の領域表面最大突起高さ（ S_p ）が500 nm以下であることが好ましく、100 nm以下であればより好ましく、60 nm以下であれば、更に好ましい。領域表面最大突起高さ（ S_p ）が500 nm以下であれば樹脂シートへピンホール欠点を生じるおそれが少なくなることや、巻き取った樹脂シートの空隙が減るため、よりコンパクトに巻き取ることができるため好ましい。また、領域表面最大突起高さ（ S_p ）が500 nm以下であれば、より平滑な樹脂シートを形成でき、よりねじれの少ない樹脂シートロールを形成することができる。

例えば、領域表面最大突起高さ（ S_p ）は1 nm以上である。

[0053] 本発明において、離型層の形成方法は、特に限定されず、離型性の樹脂を溶解もしくは分散させた塗液を、基材のポリエステルフィルムの一方の面に塗布等により展開し、溶媒等を乾燥により除去後、硬化させる方法が用いられる。好ましくは、本明細書に記載する特定の条件で組成物を塗工し、乾燥・硬化させることにより、より効果的に本発明に係る離型層を形成でき、高平滑でかつ良好な滑り性を併せ持つ樹脂シートを提供することができる。

[0054] 本発明の離型層を基材フィルム上に溶液塗布により塗布する場合の溶媒乾燥の乾燥温度は、50℃以上、120℃以下であることが好ましく、60℃以上、100℃以下であることがより好ましい。その乾燥時間は、30秒以下が好ましく、20秒以下がより好ましい。さらに溶剤乾燥後、活性エネルギー線を照射し硬化反応を進行させることが好ましい。この時用いる活性エネルギー線としては、紫外線、電子線、X線などを使用することができるが、紫外線が使用しやすく好ましい。照射する紫外線量としては光量で30～300 mJ/cm²が好ましく、より好ましくは、30～200 mJ/cm²である。30 mJ/cm²以上とすることで樹脂の硬化が十分進行し、300 mJ/cm²以下とすることで加工時の速度を向上させることができるため経済的に離型フィルムを作成することができ好ましい。

[0055] 前記活性エネルギー線を照射するときの雰囲気は、一般的な空気中でも窒素ガス雰囲気下でも構わない。窒素ガス雰囲気では、酸素濃度を減少させることでラジカル反応がスムーズに進行し離型層の弾性率を向上させることができるが、空気中で照射しても実用上問題なければ、空気中で照射する方が経済的観点から好ましい。

[0056] 本発明において、離型層を塗布するときの塗液の表面張力は、特に限定されないが30 mN/m以下であることが好ましい。表面張力を前記のようにすることで、塗工後の塗れ性が向上し、乾燥後の塗膜表面の凹凸を低減することができる。

[0057] 上記塗液の塗布法としては、公知の任意の塗布法が適用出来、例えばグラ

ビアコート法やリバースコート法などのロールコート法、ワイヤーバーなどのバーコート法、ダイコート法、スプレーコート法、エアークナイフコート法、等の従来から知られている方法が利用できる。

なお、上記のような方法で組成物を塗工し、乾燥・硬化させることで、離型層が実質的に粒子を有さなくても、離型層の表面の尖り度 $S_s k$ が 1 以下である離型層を得ることができる。

一方、離型層の表面形状は微細で複雑であるため、本明細書で記載した構造または特性により直接的に特定することは不可能であるかまたは非実際的である。このため、本発明においては、上記特定の組成物を用い、特定の製造工程を経ることで、本願発明の離型層をより効果的に形成できるため、「本願明細書に記載の製造方法を得て形成された離型層」という表現を用いざるを得ない場合がある。

あるいは、1 分子内に 3 以上の反応性基を有するエネルギー線硬化型樹脂 (I) と、前記樹脂 (I) と相分離して海島構造を形成する樹脂 (II) の混合比率、樹脂 (II) の種類、乾燥温度等の各種条件を規定し、そのような条件により得られる離型層、という表現を用いざるを得ない場合がある。

同様に、得られる樹脂シートについても、表面形状は微細で複雑であるため、本明細書で記載した構造または特性により直接的に特定することは不可能であるかまたは非実際的である。このため、本発明においては、本発明に係る樹脂シートについても、「樹脂シートにおける離型層側の面は、本発明の離型フィルムの離型面形状が転写された形状を有する」という表現を用いざるを得ない場合がある。

[0058] (樹脂シート)

一態様において、本発明は、医療分野や産業分野、例えば電子部品や電子基板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等に用いられる離型用フィルム等に関するものである。より詳細には、以下のものに関する。表面保護フィルムや粘着テープ等の離型フィルムや離型ライナーやセパレータ、半導体製品の製造に用いられる工程(ダイシング、ダイボ

ンド、裏面研磨)テープのセパレータ、セラミックコンデンサを製造する際の未焼成シート形成用キャリア及び複合材料を製造する際のキャリアや保護材のセパレータ等に有用な離型性フィルムである。

特に、光学用フィルムや電子部品製造用フィルムとして用いられる離型フィルムであり、離型フィルムの上に成形される樹脂シートとしては特に限定されず、例えば、ビニル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂、フッ素樹脂、アミノ樹脂、フェノール樹脂等を挙げることができる。

[0059] 上記樹脂を使用して形成された樹脂シートはそれ単体では滑り性に乏しく、ハンドリング性が悪く歩留まりの低下や、ブロッキングが発生する可能性がある。これらを回避するために滑り性付与剤として粒子やワックスが添加されるが、粒子添加においては、粒子が凝集することによって粗大突起となり、樹脂シートにダメージを与える可能性や、樹脂シートに透明性が必要である場合、粒子の凝集によってヘイズが上昇し、透明性が失われる可能性がある。また、ワックス添加においては、樹脂シートが電子部品等に使用される場合、ワックスが電子部品に転写し、汚染され、誤作動を引き起こす可能性がある。

本発明は、粒子、ワックスを使用せず樹脂シートへ滑り性を付与できるため、上記問題を抑制することができる。樹脂シートを形成する樹脂成分は、用途に応じて適宜選択できる。

一態様において、本発明は、本発明に係る樹脂シート成型用離型フィルムを用いた、樹脂シートの製造方法を提供する。例えば、樹脂シートの製造方法は、樹脂シートを、50℃以上、120℃以下の乾燥温度、例えば、60℃以上、100℃以下の乾燥温度で処理することを含み、その乾燥時間は、30秒以下が好ましく、20秒以下がより好ましい。

このような乾燥条件であれば、本発明の離型層の表面形状を損なうことなく、樹脂シートを形成できる。

一態様において、樹脂シート成型用離型フィルムに積層できる（積層される

）樹脂シートであって、

前記樹脂シートにおける離型層側の面は、前記離型フィルムの離型面形状が転写された形状を有する。

実施例

[0060] 本発明を詳細に説明するために、以下に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。本発明で用いた特性値は下記の方法を用いて評価した。

[0061] (1) 基材フィルム厚み

ミリトロン（電子マイクロインジケーター）を用い、測定すべきフィルムの任意の4箇所より5cm角サンプル4枚を切り取り、一枚あたり各5点（計20点）測定して平均値を厚みとした。

[0062] (2) 離型層厚み

離型層の厚みは、光干渉式膜厚計（F20、フィルメトリクス社製）を用いて測定した。（離型層の屈折率は1.52として算出）

[0063] (3) 領域表面粗さ S_a 、領域表面最大突起高さ S_p

非接触表面形状計測システム（VertScan R550H-M100、菱化システム社製）を用いて、下記の条件で測定した値である。領域表面平均粗さ（ S_a ）は、5回測定の平均値を採用し、領域表面最大突起高さ（ S_p ）は7回測定し最大値と最小値を除いた5回の最大値を使用した。

（測定条件）

- ・測定モード：WAVEモード
- ・対物レンズ：50倍
- ・0.5×Tubeレンズ

（解析条件）

- ・面補正：4次補正
- ・補間処理：完全補間
- ・フィルター：ガウシアン（カットオフ値：20 μ m）

[0064] (4) 負荷面積率10%における突出突起部の体積： $V_m(10)$ と負荷面

積率80%における突出谷部の体積： $V_v(80)$ の比率： $V_m(10) / V_v(80)$

非接触表面形状計測システム（VertScan R550H-M100、菱化システム社製）を用いて、下記の条件で測定した値である。

（測定条件）

- ・測定モード：WAVEモード
- ・対物レンズ：50倍
- ・0.5×Tubeレンズ

（解析条件）

- ・面補正：4次補正
- ・補間処理：完全補間
- ・フィルター：ガウシアン（カットオフ値： $20\mu m$ ）
- ・ISOパラメータ：Void and Material Volume Parameters

[0065] （5）すべり性

下記組成の樹脂シート塗布液1～4をそれぞれ混合し、ワイヤーバーを用いて本発明の樹脂シート成型用離型フィルムの離型面に乾燥後の樹脂が $5.0\mu m$ になるように塗工し、 $90^\circ C$ で1分乾燥後、離型フィルムを剥離し、樹脂シートを得た。

テーブル上に表面が上に向くように固定された樹脂シートと、剥離した樹脂シートの裏面を手でスライドさせ、すべり性を下記基準で判定した。

○：引っ掛かりなくすべる

△：引っ掛かりがあるが滑る

×：滑らず動かない

[0066] （樹脂シート1）

樹脂

100.00質量部

（ポリエステル樹脂、東洋紡社製バイロン（登録商標）RV280

)

希釈溶剤 700.00質量部

(メチルエチルケトン／トルエン＝1／1)

(樹脂シート2)

樹脂 100.00質量部

(ポリビニルブチラル樹脂、BM-S、積水化学工業社製)

希釈溶剤 700.00質量部

(エタノール／トルエン＝1／1)

(樹脂シート3)

樹脂 100.00質量部

(エポキシ樹脂、セロキサイド2021P、ダイセル社製)

光開始剤 40.00質量部

(ホウ素系カチオン硬化UV開始剤、CATA211、荒川化学工業社製、
固形分濃度18.5質量%)

希釈溶剤 500.00質量部

(メチルエチルケトン／トルエン＝1／1)

[0067] (ポリエチレンテレフタレートペレット(PET(1)))の調製)

エステル化反応装置として、攪拌装置、分縮器、原料仕込口及び生成物取出口を有する3段の完全混合槽よりなる連続エステル化反応装置を用いた。TPA(テレフタル酸)を2トン／時とし、EG(エチレングリコール)をTPA1モルに対して2モルとし、三酸化アンチモンを生成PETに対してSb原子が160ppmとなる量とし、これらのスラリーをエステル化反応装置の第1エステル化反応缶に連続供給し、常圧にて平均滞留時間4時間、255℃で反応させた。次いで、第1エステル化反応缶内の反応生成物を連続的に系外に取り出して第2エステル化反応缶に供給し、第2エステル化反応缶内に第1エステル化反応缶から留去されるEGを生成PETに対して8質量%供給し、さらに、生成PETに対してMg原子が65ppmとなる量の酢酸マグネシウム四水塩を含むEG溶液と、生成PETに対してP原子が

40 ppmのとなる量のTMPA（リン酸トリメチル）を含むEG溶液を添加し、常圧にて平均滞留時間1時間、260℃で反応させた。次いで、第2エステル化反応缶の反応生成物を連続的に系外に取り出して第3エステル化反応缶に供給し、高圧分散機（日本精機社製）を用いて39MPa（400 kg/cm²）の圧力で平均処理回数5パスの分散処理をした平均粒子径が0.9 μmの多孔質コロイダルシリカ0.2質量%と、ポリアクリル酸のアンモニウム塩を炭酸カルシウムあたり1質量%付着させた平均粒子径が0.6 μmの合成炭酸カルシウム0.4質量%とを、それぞれ10%のEGスラリーとして添加しながら、常圧にて平均滞留時間0.5時間、260℃で反応させた。第3エステル化反応缶内で生成したエステル化反応生成物を3段の連続重縮合反応装置に連続的に供給して重縮合を行い、95%カット径が20 μmのステンレススチール繊維を焼結したフィルターで濾過を行ってから、限外濾過を行って水中に押出し、冷却後にチップ状にカットして、固有粘度0.60 dl/gのPETチップを得た（以後、PET（1）と略す）。PETチップ中の滑剤含有量は0.6質量%であった。

[0068]（ポリエチレンテレフタレートペレット（PET（2））の調製）

一方、上記PETチップの製造において、炭酸カルシウム、シリカ等の粒子を全く含有しない固有粘度0.62 dl/gのPETチップを得た（以後、PET（2）と略す。）

[0069]（積層フィルムX1の製造）

これらのPETチップを乾燥後、285℃で溶融し、別個の溶融押出し機押出機により290℃で溶融し、95%カット径が15 μmのステンレススチール繊維を焼結したフィルターと、95%カット径が15 μmのステンレススチール粒子を焼結したフィルターの2段の濾過を行って、フィードブロック内で合流して、PET（1）を表面層B（反離型面側層）、PET（2）を表面層A（離型面側層）となるように積層し、シート状に45 m/分のスピードで押出（キャスティング）し、静電密着法により30℃のキャスティングドラム上に静電密着・冷却させ、固有粘度が0.59 dl/gの未延

伸ポリエチレンテレフタレートシートを得た。層比率は各押出機の吐出量計算でPET (1) / (2) = 60% / 40%となるように調整した。次いで、この未延伸シートを赤外線ヒーターで加熱した後、ロール温度80℃でロール間のスピード差により縦方向に3.5倍延伸した。その後、テンターに導き、140℃で横方向に4.2倍の延伸を行なった。次いで、熱固定ゾーンにおいて、210℃で熱処理した。その後、横方向に170℃で2.3%の緩和処理をして、厚さ31μmの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムX1を得た。得られたフィルムX1の表面層AのSaは2nm、表面層BのSaは29nmであった。

[0070] (実施例1)

(離型層塗工液の準備)

積層フィルムX1の表面層A上に以下組成の塗布液1を、リバースグラビアを用いて乾燥後の離型層膜厚が2.0μmになるように塗工し、90℃で30秒乾燥後、高圧水銀ランプを用いて200mJ/cm²となるように紫外線を照射することで樹脂シート成型用離型フィルムを得た。得られた離型フィルムについて、離型層厚み、領域表面粗さSa、領域表面最大突起高さ(Sp)、突出突起部の体積と突出谷部の体積の比率：Vm(10)/Vv(80)、すべり性の評価を行った。

[0071] (塗布液1)

樹脂(I) 100.00

質量部

(ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、新中村化学工業社製、ADPH)

樹脂(II-1) 6.59

質量部

(ポリエステル樹脂、東洋紡社製バイロン(登録商標)RV280)

樹脂(II-2) 10.99質

量部

(ポリエステルウレタン樹脂、東洋紡社製バイロン (登録商標) U
R 1 4 0 0、固形分濃度 3 0. 0 質量%)

離型剤 (I I I)

1. 2 6 質量

部

(アクリロイル基変性ポリジメチルシロキサン、BYK-UV 3 5 0 5
、ビックケミージャパン社製、固形分濃度 4 0. 0 質量%)

光重合開始剤 (IV)

5. 4 9 質量

部

(OMNIRAD (登録商標) 9 0 7、IGM Japan GK社製)

希釈溶剤 (V)

4 2 5. 1 1 質量部

(メチルエチルケトン／アノン＝4／1)

[0072] (実施例 2)

乾燥後の離型層膜厚が 3. 0 μ m になるように塗工した。それ以外は実
施例 1 と同様にして、離型フィルムを得た。また、実施例 1 と同様の評価を
行った。

[0073] (実施例 3)

塗布液 1 へ樹脂 (I I - 3) としてジプロピレングリコールジアクリレ
ートを添加した、下記塗布液 3 を使用した。

(塗布液 3)

樹脂 (I)

1 0 0. 0 0

質量部

(ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、新中村化学工業社製、A-
DPH)

樹脂 (I I - 1) ポリエステル樹脂

6. 7 1

質量部

(東洋紡社製バイロン (登録商標) RV 2 8 0)

樹脂（ⅠⅠ－２） ポリエステルウレタン樹脂 11.18質量部

（東洋紡社製バイロン（登録商標）UR1400、固形分濃度30.0質量％）

樹脂（ⅠⅠ－３） ポリプロピレンアクリレート 49.68質量部

（ジプロピレングリコールジアクリレート、APG-100）

離型剤（ⅠⅠⅠ） 1.60質量部

（ラジカル重合型シリコン系離型剤、KF-2005、信越化学工業社製）

光重合開始剤（Ⅳ） 11.18質量部

（OMNIRAD（登録商標）907、IGM Japan GK社製）

希釈溶剤（Ⅴ） 434.05質量部

（メチルエチルケトン／アノン＝4／1）

乾燥後の離型層膜厚が2.0μmになるように塗工した。塗布液3を用いた点を除いては、実施例1と同様にして、離型フィルムを得た。また、実施例1と同様の評価を行った。

[0074]（実施例4）

樹脂（ⅠⅠ－１）および樹脂（ⅠⅠ－２）の比率を実施例1に比べ減少させた、下記塗布液4を使用した。

（塗布液4）

樹脂（Ⅰ） 100.00質量部

（ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、新中村化学工業社製）

樹脂（ⅠⅠ－１） ポリエステル樹脂 2.06
質量部

（東洋紡社製バイロン（登録商標）RV280）

樹脂（ⅠⅠ－２） ポリエステルウレタン樹脂 3.44
質量部

（東洋紡社製バイロン（登録商標）UR1400、固形分濃度30
.0質量％）

離型剤（ⅠⅠⅠ） 1.19
質量部

（アクリロイル基変性ポリジメチルシロキサン、BYK－UV3505
、ビックケミージャパン社製、固形分濃度40.0質量％）

光重合開始剤（Ⅳ） 5.15
質量部

（OMNIRAD（登録商標）907、IGM Japan GK社製）
希釈溶剤 （Ⅴ） 403.63質
量部

（メチルエチルケトン／アノン＝4／1）

乾燥後の離型層膜厚が2.0μmになるように塗工した。塗布液4を用いた
点を除いては、実施例1と同様にして、離型フィルムを得た。また、実施例
1と同様の評価を行った。

[0075]（比較例1）

比較例1として、以下組成の塗布液5を用いて、乾燥後の離型層膜厚が0
.1μmになるように塗工し、離型層に粒子を含有する樹脂シート成型用離
型フィルムを得た。塗布液5を用いた点および乾燥後の離型層膜厚が0.1
μmとしたことを除いては、実施例1と同様にして、離型フィルムを得た。
また、実施例1と同様の評価を行った。

（塗布液5）

樹脂 100.00質量部

(シリコーン樹脂、LTC851、東レ・ダウコーニング社製、固
形分濃度30.0質量%)

粒子 7.50質量部

(シリカコロイド溶液、MEK-ST-40、日産化学社製、固形分濃度4
0.0質量%)

硬化触媒 1.70質量部

(白金触媒、SRX212、東レ・ダウコーニング社製)

希釈溶剤 5000.00質量部

(メチルエチルケトン／トルエン＝1／1)

[0076] (比較例2)

比較例2として、以下組成の塗布液6を用いて、比較例1と同様にして、離
型フィルムを得た。また、比較例1と同様の評価を行った。

(塗布液6)

樹脂 100.00質量部

(シリコーン樹脂、LTC851、東レ・ダウコーニング社製、固
形分濃度30.0質量%)

粒子 45.00質量部

(シリカコロイド溶液、MEK-ST-UP、日産化学社製、固形分濃度2
0.0質量%)

硬化触媒 1.70質量部

(白金触媒、SRX212、東レ・ダウコーニング社製)

希釈溶剤 5000.00質量部

(メチルエチルケトン／トルエン＝1／1)

[0077]

[表1]

	評価結果									
	樹脂シート表面粗さ						樹脂シートすべり性			
	Sa	Sp	Ssk	Vm(10)	Vv(80)	Vm(10) / Vv(80)	樹脂シート1	樹脂シート2	樹脂シート3	
	nm	nm	—	$\mu\text{l}/\text{m}^2$	$\mu\text{l}/\text{m}^2$	—				
実施例1	4.4	39.6	-0.21	0.2	0.6	0.33	○	○	○	
実施例2	10.0	35.1	-0.47	0.4	1.6	0.25	○	○	○	
実施例3	10.0	68.8	0.88	0.9	1.0	0.90	○	○	○	
実施例4	2.6	25.6	-0.11	0.1	0.2	0.50	△	△	△	
比較例1	7.0	536.6	4.79	3.0	1.0	3.00	×	×	×	
比較例2	24.6	544.0	2.70	10.2	3.6	2.83	×	×	×	

[0078] 実施例においては、いずれの樹脂シートにおいてもすべり性を示した。

比較例 1 においては、 S_{sk} が 1 より大きく、樹脂シートに凸部が転写されず、いずれの樹脂シートにおいてもすべり性を示さなかった。また、比較例 2 においても、比較例 1 と比べて S_a が大きく、 S_{sk} が小さいが、 S_{sk} が 1 より大きいため、転写される凸部が十分でなく、いずれの樹脂シートでもすべり性を示さなかった。

産業上の利用可能性

[0079] 本発明は、樹脂シート成型用の離型フィルムに関する。特に電子部品、光学用途に用いられる樹脂シート成型用の離型フィルムに関する。

請求の範囲

- [請求項1] 基材フィルムの少なくとも片面に直接又は他の層を介して離型層が積層された、樹脂シート成型用離型フィルムであって、前記離型層の表面の尖り度 S_{sk} が1以下である、樹脂シート成型用離型フィルム。
- [請求項2] 前記離型層の表面の領域表面最大突起高さ S_p が500nm以下であり、領域表面粗さ S_a が2nm以上200nm以下である、請求項1に記載の樹脂シート成型用離型フィルム。
- [請求項3] 負荷面積率10%における突出突起部の体積： $V_m(10)$ と負荷面積率80%における突出谷部の体積： $V_v(80)$ の比率： $V_m(10)/V_v(80)$ が以下の関係式を満たす、請求項1または2に記載の樹脂シート成型用離型フィルム；
$$0 < V_m(10) / V_v(80) \leq 1.5$$
- [請求項4] 前記離型層が実質的に粒子を含有しない、請求項1から3の何れかに記載の樹脂シート成型用離型フィルム。
- [請求項5] 前記離型層は、1分子内に3以上の反応性基を有するエネルギー線硬化型樹脂(I)と、前記樹脂(I)と相分離して海島構造を形成する樹脂(II)と、離型成分(III)を少なくとも含む組成物が硬化されてなる層である、請求項1から4の何れかに記載の樹脂シート成型用離型フィルム。
- [請求項6] 請求項1から5の何れかに記載の樹脂シート成型用離型フィルムに積層できる樹脂シートであって、
前記樹脂シートにおける離型層側の面は、前記離型フィルムの離型面形状が転写された形状を有する、樹脂シート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/031952

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B32B 27/00**(2006.01)i

FI: B32B27/00 L

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B1/00-43/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-237238 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 18 December 2014 (2014-12-18) claim 3, paragraph [0059], examples 4, 7, 12, 13, tables 1, 2	1
X	WO 2019/131449 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 04 July 2019 (2019-07-04) claims 1-3, paragraphs [0036]-[0057], [0060], examples 1, 2, table 1	1-6
X	JP 2020-49803 A (TOYOBO CO., LTD.) 02 April 2020 (2020-04-02) claims 1-2, paragraphs [0042]-[0064], [0068], [0070], examples 1, 2, table 1	1-6
X	WO 2020/067089 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 02 April 2020 (2020-04-02) claims 1-4, 6-7, paragraphs [0036]-[0056], [0059]-[0063], examples 1, 3, table 2	1-6
A	JP 2015-83379 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 30 April 2015 (2015-04-30) entire text	1-6
A	JP 2014-152240 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 25 August 2014 (2014-08-25) entire text	1-6
A	WO 2009/038118 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 26 March 2009 (2009-03-26) entire text	1-6



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

07 November 2022

Date of mailing of the international search report

15 November 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/031952**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-89150 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 23 May 2016 (2016-05-23) entire text	1-6
A	US 6440566 B1 (AIRTECH INTERNATIONAL, INC.) 27 August 2002 (2002-08-27) entire text	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/031952

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2014-237238	A	18 December 2014	(Family: none)	
WO	2019/131449	A1	04 July 2019	KR 10-2020-0098678	A
				CN 111527136	A
JP	2020-49803	A	02 April 2020	(Family: none)	
WO	2020/067089	A1	02 April 2020	KR 10-2021-0045494	A
				CN 112789146	A
JP	2015-83379	A	30 April 2015	WO 2011/111826	A1
				TW 201144072	A
				CN 102791480	A
				KR 10-2013-0043623	A
JP	2014-152240	A	25 August 2014	(Family: none)	
WO	2009/038118	A1	26 March 2009	CN 101678605	A
				KR 10-2009-0120519	A
				KR 10-2010-0090728	A
				TW 200920589	A
JP	2016-89150	A	23 May 2016	(Family: none)	
US	6440566	B1	27 August 2002	WO 2000/018555	A1
				entire text	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/00(2006.01)i FI: B32B27/00 L														
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）） B32B1/00-43/00 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2022年													
日本国実用新案登録公報	1996-2022年													
日本国登録実用新案公報	1994-2022年													
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	JP 2014-237238 A（東レ株式会社）18.12.2014（2014-12-18） 請求項3, [0059], 実施例4, 7, 12-13, 表1-2	1												
X	WO 2019/131449 A1（東洋紡株式会社）04.07.2019（2019-07-04） 請求項1-3, [0036]-[0057], [0060], 実施例1-2, 表1	1-6												
X	JP 2020-49803 A（東洋紡株式会社）02.04.2020（2020-04-02） 請求項1-2, [0042]-[0064], [0068], [0070], 実施例1-2, 表1	1-6												
X	WO 2020/067089 A1（東洋紡株式会社）02.04.2020（2020-04-02） 請求項1-4, 6-7, [0036]-[0056], [0059]-[0063], 実施例1, 3, 表2	1-6												
A	JP 2015-83379 A（積水化学工業株式会社）30.04.2015（2015-04-30） 全文	1-6												
A	JP 2014-152240 A（東レ株式会社）25.08.2014（2014-08-25） 全文	1-6												
A	WO 2009/038118 A1（積水化学工業株式会社）26.03.2009（2009-03-26） 全文	1-6												
☒ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 07.11.2022	国際調査報告の発送日 15.11.2022													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 福井 弘子 4S 5814 電話番号 03-3581-1101 内線 3430													

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
A	JP 2016-89150 A (東レ株式会社) 23.05.2016 (2016 - 05 - 23) 全文	1-6
A	US 6440566 B1 (AIRTECH INTERNATIONAL, INC.) 27.08.2002 (2002 - 08 - 27) 全文	1-6

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/031952

引用文献			公表日	パテントファミリー文献		公表日
JP	2014-237238	A	18.12.2014	(ファミリーなし)		
WO	2019/131449	A1	04.07.2019	KR 10-2020-0098678	A	
				CN 111527136	A	
JP	2020-49803	A	02.04.2020	(ファミリーなし)		
WO	2020/067089	A1	02.04.2020	KR 10-2021-0045494	A	
				CN 112789146	A	
JP	2015-83379	A	30.04.2015	WO 2011/111826	A1	
				TW 201144072	A	
				CN 102791480	A	
				KR 10-2013-0043623	A	
JP	2014-152240	A	25.08.2014	(ファミリーなし)		
WO	2009/038118	A1	26.03.2009	CN 101678605	A	
				KR 10-2009-0120519	A	
				KR 10-2010-0090728	A	
				TW 200920589	A	
JP	2016-89150	A	23.05.2016	(ファミリーなし)		
US	6440566	B1	27.08.2002	WO 2000/018555	A1	
				全文		