

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-201717

(P2010-201717A)

(43) 公開日 平成22年9月16日(2010.9.16)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
B 3 2 B 27/00 (2006.01)	B 3 2 B 27/00 L	4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/36 (2006.01)	B 3 2 B 27/36	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2009-48298 (P2009-48298)	(71) 出願人	000006172
(22) 出願日	平成21年3月2日 (2009.3.2)		三菱樹脂株式会社
			東京都中央区日本橋本石町一丁目2番2号
		(72) 発明者	井崎 公裕
			滋賀県米原市山東町井之口 347番地
			三菱樹脂株式会社ポリエステルフィルム開
			発センター内
		(72) 発明者	齋藤 智久
			滋賀県米原市山東町井之口 347番地
			三菱樹脂株式会社ポリエステルフィルム開
			発センター内
		Fターム(参考)	4F100 AH00A AK41A AK52B AT00A BA02
			BA10A BA10B EH46 EJ37 EJ54
			GB41 JK06 JN01

(54) 【発明の名称】 離型フィルム

(57) 【要約】

【課題】 紫外線を照射することによってフィルムの色調が変化し、当該紫外線照射処理したフィルム領域を目視によって容易に識別することが可能であり、離型フィルムの製造工程に新たな工程を付加あるいは変更することなく製造することができ、透明性についても良好な離型フィルムを提供する。

【解決手段】 有機フォトリソミック化合物を含有するポリエステルフィルムの少なくとも片面に硬化型シリコン樹脂を含有する離型層を有することを特徴とする離型フィルム。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機フォトリソミック化合物を含有するポリエステルフィルムの少なくとも片面に硬化型シリコン樹脂を含有する離型層を有することを特徴とする離型フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明における離型フィルムは離型面側を紫外線照射することにより、当該処理領域が色調変化することで、目視で識別可能となり、例えば、加工工程中において、位置決め等、何らかのマーキング処理を必要とする場面に好適に使用することができる離型フィルムに関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

従来、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートに代表されるポリエステルフィルムは、機械的強度、寸法安定性、平坦性、耐熱性、耐薬品性、光学特性等に優れた特性を有し、コストパフォーマンスに優れるため、各種の用途において使用されている。しかし、その用途が多様化するにつれて、フィルムの加工条件や使用条件が多様化し、例えば、ポリエステルフィルム上に離型層が設けられた、いわゆる離型フィルムとして使用する場合には、加工工程中において、位置決め等、何らかのマーキング処理を必要とする場合がある。

20

【0003】

かかる問題に関して、あらかじめ帯状の印刷層を目印として、ポリエステルフィルム上に設けた場合（例えば、特許文献 1 に記載例がある）、離型フィルム製造時にはフィルム上に帯状の印刷層を設ける必要があるため、製造工程が一工程増える。

【0004】

従来、染料や顔料などの有機化合物を含む色素を樹脂に練り込む、あるいは樹脂表面に塗布するなどの手段による着色フィルムが知られている（特許文献 1）。

また、ポリプロピレンやポリエチレンなどの樹脂への紫外線、あるいは加熱等、何らかの外部刺激を樹脂に与えることで可逆的な色調変化を引き起こす有機化合物の練り込みや塗布などを行った報告例もある（特許文献 2）。

30

【0005】

しかし、ポリエステルシートあるいはポリエステルフィルムにおいて、特許文献 2 記載の無機化合物から構成される顔料を用いた練込みや塗布などは、低い分散性能から透明性が低くなる傾向にある。また、透明性を確保するために、ポリエステル中への顔料の含有量を低く抑えた場合には、紫外線照射感度が低下し、所望する色調変化を発現するのが困難になる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開平 10-230576 号公報

40

【特許文献 2】特開 2007-55110 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記問題点を解決しようとするものであり、その解決課題は、紫外線を照射することによってフィルムの色調が変化し、当該紫外線照射処理したフィルム領域を目視によって容易に識別することが可能であり、離型フィルムの製造工程に新たな工程を付加あるいは変更することなく製造することができ、透明性についても良好な離型フィルムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

50

【0008】

本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、特定の構成を有するポリエステルフィルムからなる離型フィルムによれば、優れたフィルム特性を損なうことなく、各種離型用として好適な離型フィルムを提供できることを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明の要旨は、有機フォトクロミック化合物を含有するポリエステルフィルムの少なくとも片面に硬化型シリコーン樹脂を含有する離型層が設けられたことを特徴とする離型フィルムに存する。

【0010】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で言うポリエステルフィルムとは、押出口金から溶融押出される、いわゆる押出法により押出した溶融ポリエステルシートを冷却した後、必要に応じ、延伸、熱処理を施したフィルムである。

【0011】

また、本発明におけるポリエステルフィルムを構成する、ポリエステルフィルムは、単層構成であっても多層構成であってもよく、2層、3層構成以外にも本発明の要旨を越えない限り、4層またはそれ以上の多層であってもよく、特に限定されるものではない。

【0012】

本発明のフィルムを構成するポリエステルとは、芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールとを重縮合させて得られるものである。芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などが挙げられ、脂肪族グリコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。代表的なポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート（PEN）等が例示される。また、用いるポリエステルは、ホモポリエステルであっても共重合ポリエステルであってもよい。共重合ポリエステルの場合は、30モル%以下の第三成分を含有した共重合体であればよい。

【0013】

かかる共重合ポリエステルのジカルボン酸成分としては、イソフタル酸、フタル酸、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸およびオキシカルボン酸（例えば、p-オキシ安息香酸など）等から選ばれる一種または二種以上が挙げられ、グリコール成分としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール等から選ばれる一種または二種以上が挙げられる。

【0014】

本発明で使用するポリエステルには、本発明の要旨を損なわない範囲で、耐候剤、耐光剤、帯電防止剤、潤滑剤、遮光剤、抗酸化剤、蛍光増白剤、マット化剤、熱安定剤、および染料、顔料などの着色剤などを配合してもよい。

【0015】

フィルム中に配合する粒子としては、酸化ケイ素、アルミナ、炭酸カルシウム、カオリン、酸化チタンおよび特公昭59-5216号公報に記載されているような架橋高分子微粉体等を挙げることができる。これらの粒子は、単独あるいは2成分以上を同時に使用してもよい。これら粒子を添加するフィルム層の含有量は、通常1重量%以下、好ましくは0.01~1重量%、さらに好ましくは0.02~0.6重量%の範囲である。粒子の含有量が少ない場合には、フィルム表面が平坦化し、フィルム製造工程において、表面のキズが発生しやすくなり、巻き特性が劣る傾向がある。また、粒子の含有量が1重量%を超える場合には、フィルム表面の粗面化の度合いが大きくなりすぎて透明性が損なわれることがある。

【0016】

ポリエステルフィルム中に含有される粒子の平均粒径は、0.02~2 μm であり、好ましくは0.1~1.8 μm 、さらに好ましくは0.2~1.6 μm の範囲である。粒径

10

20

30

40

50

が $0.02\text{ }\mu\text{m}$ 未満の場合には、フィルム表面が平坦化し、フィルム製造工程における巻き特性が劣る傾向がある。粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ を超える場合には、平坦な樹脂シートを成形しようとする場合、対応困難になる場合がある。一方、フィルムの透明性を向上させるため、2層以上の積層フィルムとした場合、表層のみに粒子を配合する方法も好ましく採用される。この場合の表層とは、少なくとも表裏どちらか1層であり、もちろん表裏両層に粒子を配合することもできる。

【0017】

本発明において、ポリエステルに粒子を配合する方法としては、特に限定されるものではなく、公知の方法を採用し得る。例えば、ポリエステルを製造する任意の段階において添加することができるが、好ましくはエステル化の段階、もしくはエステル交換反応終了後重縮合反応開始前の段階でエチレングリコール等に分散させたスラリーとして添加し重縮合反応を進めてもよい。またベント付き混練押出機を用い、エチレングリコールまたは水などに分散させた粒子のスラリーとポリエステル原料とをブレンドする方法、または、混練押出機を用い、乾燥させた粒子とポリエステル原料とをブレンドする方法などによって行われる。

【0018】

ポリエステルは、溶融重合後これをチップ化し、加熱減圧下または窒素等不活性気流中に必要に応じてさらに固相重合を施してもよい。得られるポリエステルの固有粘度は 0.40 dl/g 以上であることが好ましく、 $0.40\sim 0.90\text{ dl/g}$ であることが好ましい。

【0019】

本発明のフィルムの総厚みは、フィルムとして製膜可能な範囲で有れば特に限定されるものではないが、通常、 $9\sim 350\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $12\sim 250\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $25\sim 188\text{ }\mu\text{m}$ の範囲である。

【0020】

次に本発明のフィルムの製造方法に関して具体的に説明するが、本発明の要旨を満足する限り、本発明は以下の例示に特に限定されるものではない。

【0021】

まず、本発明で使用するポリエステルの製造方法の好ましい例について説明する。ここではポリエステルとしてポリエチレンテレフタレートを用いた例を示すが、使用するポリエステルにより製造条件は異なる。常法に従って、テレフタル酸とエチレングリコールからエステル化し、または、テレフタル酸ジメチルとエチレングリコールをエステル交換反応を行い、その生成物を重合槽に移送し、減圧しながら温度を上昇させ、最終的に真空中で 280°C に加熱して重合反応を進め、ポリエステルを得る。

【0022】

本発明で使用するポリエステルの極限粘度は、通常 $0.40\sim 0.90$ 、好ましくは $0.45\sim 0.80$ 、さらに好ましくは $0.50\sim 0.70$ の範囲である。極限粘度が 0.40 未満では、フィルムの機械的強度が弱くなる傾向があり、極限粘度が 0.90 を超える場合は、溶融粘度が高くなり、押出機に負荷がかかったり、製造コストがかかったりする等の問題が生じる場合がある。

【0023】

本発明の離型フィルムに関して、目視での識別性を付与するために紫外線照射により、色調が変化する材料、いわゆる、有機フォトクロミック化合物をポリエステルフィルム中に含有することを必須の要件とするものである。

【0024】

本発明において使用することのできる有機フォトクロミック化合物として、スピロピラン系化合物、スピロオキサジン系化合物、ジヒドロピレン系化合物、スピロチオピラン系化合物、 $1,4\text{-}2\text{H}$ -オキサジン、トリフェニルメタン系化合物、ビオロゲン系化合物、ナフトピラン系化合物、ベンゾピラン系化合物などの有機フォトクロミック物質が挙げられるが、これらの中でもスピロピラン系化合物、スピロオキサジン系化合物、ナフトピ

10

20

30

40

50

ラン系化合物、ベンゾピラン系化合物が好ましい。

【0025】

有機フォトリソミック化合物の具体例としては、1, 3, 3-トリメチルスピロ [インドリン-2, 3'- (3H)-ナフト- (2, 1-b) (1, 4)-オキサジン]、6'-インドリノ-1, 3, 3-トリメチルスピロ [インドリン-2, 3'- (3H)-ナフト- (2, 1-b) (1, 4)-オキサジン]、5-クロル-1, 3, 3-トリメチルスピロ [インドリン-2, 3'- (3H)-ナフト- (2, 1-b) (1, 4)-オキサジン]、6'-ペリジノ-1, 3, 3-トリメチルスピロ [インドリン-2, 3'- (3H)-ナフト- (2, 1-b) (1, 4)-オキサジン]、1-ベンジル-3, 3-ジメチルスピロ [インドリン-2, 3'- (3H)-ナフト- (2, 1-b) (1, 4)-オキサジン]、1, 3, 5, 6-テトラメチル-3-エチルスピロ [インドリン-2, 3'- (3H)-ナフト- (2, 1-b) (1, 4)-オキサジン]、1, 3, 3, 5, 6-ペンタメチルスピロ [インドリン-2, 3'- (3H)-ナフト- (2, 1-b) (1, 4)-オキサジン]、1, 3, 5, 6-テトラメチル-3-エチルスピロ [インドリン-2, 3'- (3H)-ピリド- (3, 2-f) (1, 4)-ベンゾオキサジン]、1, 3', 3'-トリメチルスピロ (2H-1-ベンゾピラン-2, 2'-インドリン)、1, 3, 3-トリフェニルスピロ [インドリン-2, 3'- (3H)-ナフト- (2, 1-b)-ピラン]、1- (2, 3, 4, 5, 6-ペンタメチルベンジル)-3, 3-ジメチルスピロ [インドリン-2, 3'- (3H)-ナフト- (2, 1-b)-ピラン]、1- (2-ニトロベンジル)-3, 3-ジメチルスピロ [インドリン-2, 3'- (3H)-ナフト- (2, 1-b)-ピラン]、2, 2-ジ (p-メトキシフェニル) ナフト- (2, 1-b)-ピラン、スピロ [2H-クロメン-2, 2'-トリシクロ [3. 3. 1. 1 3. 7] デカン]、スピロ [2H-ナフト- (2, 1-b)-ピラン-2, 2'-トリシクロ [3. 3. 1. 1 3. 7] デカン]、5, 7-ジメチル-スピロ [2H-クロメン-2, 2'-トリシクロ [3. 3. 1. 1 3. 7] デカン]、6- (4-メトキシフェニル)-9-メトキースピロ [2H-ナフト- (1, 2-b)-ピラン-2, 2'-トリシクロ [3. 3. 1. 1 3. 7] デカン]、6-クロロ-スピロ [2H-ナフト- (1, 2-b)-ピラン-2, 2'-トリシクロ [3. 3. 1. 1 3. 7] デカン] 等が挙げられる。

10

20

30

【0026】

有機フォトリソミック化合物は、単独で使用することも可能であるが、変色機能を向上させることや耐光性を向上させることを目的として、高沸点タイプの溶媒、可塑剤、合成樹脂、ヒンダードアミン系化合物、ヒンダードフェノール系化合物などの助剤を併用することが好ましい。これらの化合物は、フォトリソミック化合物と併用する材料として公知のものであり、芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸などが挙げられ、脂肪族グリコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。代表的なポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート等が例示される。一方、共重合ポリエステルのジカルボン酸成分としては、イソフタル酸、フタル酸、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、オキシカルボン酸（例えば、p-オキシ安息香酸など）等の一種または二種以上が挙げられ、グリコール成分として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール等の一種または二種以上が挙げられる。

40

【0027】

有機フォトリソミック化合物のフィルム中の含有量は、0. 05～1. 0重量%の範囲である。含有量が0. 05重量%未満では、フィルムの変色効果が劣る。一方、1. 0重量%を超えて含有する場合、フィルム中での劣化物により、不具合が生じる。

【0028】

次に本発明における有機フォトリソミック化合物のポリエステルへの練り込みについて説明する。それらの化合物はポリエステルレジンに練り込んだマスターバッチとして用い

50

る方が好ましいが、ポリエステルレジンへのそれらの化合物の直接添加でもよい。

【0029】

さらに本発明のポリエステルフィルムにおいて、有機フォトクロミック化合物の練り込みの層構成については、有機フォトクロミック化合物は、ポリエステルフィルムの表層、もしくは中間層どちらへの練り込みでも構わない。フィルム全体として、上記の含有量となるように表層あるいは中間層の含有量を調整すればよい。

【0030】

上記のようにして得、公知の手法により乾燥したポリエステルチップを溶融押出装置に供給し、それぞれのポリマーの融点以上である温度に加熱し溶融する。次いで、溶融したポリマーをダイから押出し、回転冷却ドラム上でガラス転移温度以下の温度になるように急冷固化し、実質的に非晶状態の未配向シートを得る。この場合、シートの平面性を向上させるため、シートと回転冷却ドラムとの密着性を高めることが好ましく、本発明においては静電印加密着法および／または液体塗布密着法が好ましく採用される。本発明においては、このようにして得られたシートを2軸方向に延伸してフィルム化する。延伸条件について具体的に述べると、前記未延伸シートを好ましくは縦方向に70～145℃で2～6倍に延伸し、縦1軸延伸フィルムとした後、横方向に90～160℃で2～6倍延伸を行い、150～240℃で1～600秒間熱処理を行うことが好ましい。さらにこの際、熱処理の最高温度ゾーンおよび／または熱処理出口のクーリングゾーンにおいて、縦方向および／または横方向に0.1～20%弛緩する方法が好ましい。また、必要に応じて再縦延伸、再横延伸を付加することも可能である。さらに、前記の未延伸シートを面積倍率が10～40倍になるように同時二軸延伸を行うことも可能である。

【0031】

本発明の離型フィルムを構成するポリエステルフィルムにおいては、本発明の効果を損なわない範囲であれば、延伸工程中にフィルム表面を処理する、いわゆる塗布延伸法（インラインコーティング）を施してもよい。それは以下に限定するものではないが、例えば、1段目の延伸が終了して、2段目の延伸前に、帯電防止性、滑り性、接着性等の改良、2次加工性改良、耐候性および表面硬度の向上等の目的で、水溶液、水系エマルジョン、水系スラリー等によるコーティング処理を施すことができる。

【0032】

次に本発明における離型層の形成について説明する。

本発明における離型フィルムへの要求特性として、例えば、加工工程中における工程紙として使用する場合には、フィルム平面性が良好であることが必要とされる。具体例として例えば、液晶ディスプレイ等、画面サイズの大型化に伴い、画面の採取効率をさらに向上させる必要がある用途においては、より広幅の離型フィルムが必要とされる場合もある。

【0033】

上述の要求特性を同時に満足するための手法として、本発明における離型フィルムにおいては塗布延伸法（インラインコーティング）により、離型層がポリエステルフィルム上に設けられるのが好ましい。塗布延伸法（インラインコーティング）については以下に限定するものではないが、例えば、逐次二軸延伸においては特に1段目の延伸が終了して、2段目の延伸前にコーティング処理を施すことができる。塗布延伸法によりポリエステルフィルム上に離型層が設けられる場合には、延伸と同時に塗布が可能になると共に離型層の厚みを延伸倍率に応じて薄くすることができ、ポリエステルフィルムとして好適なフィルムを製造できる。

【0034】

本発明における離型フィルムを構成する離型層に関して、その構成材料として、離型性を良好とするために硬化型シリコーン樹脂を含有することを必須の要件とする。

【0035】

また、本発明における離型フィルムを構成する離型層は離型性を良好とするために硬化型シリコーン樹脂を含有するのが好ましい。硬化型シリコーン樹脂を主成分とするタイプ

でもよいし、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂等の有機樹脂とのグラフト重合等による変性シリコンタイプ等を使用してもよい。

【0036】

硬化型シリコン樹脂の種類としては付加型・縮合型・紫外線硬化型・電子線硬化型・無溶剤型等、何れの硬化反応タイプでも用いることができる。具体例を挙げると、信越化学工業（株）製KS-774、KS-775、KS-778、KS-779H、KS-847H、KS-856、X-62-2422、X-62-2461、X-62-1387、KNS-3051、X-62-1496、KNS320A、KNS316、X-62-1574A/B、X-62-7052、X-62-7028A/B、X-62-7619、X-62-7213、モメンティブ製YSR-3022、TPR-6700、TPR-6720、TPR-6721、TPR6500、TPR6501、UV9300、UV9425、XS56-A2775、XS56-A2982、UV9430、TPR6600、TPR6604、TPR6605、東レ・ダウコーニング（株）製SRX357、SRX211、SD7220、LTC750A、LTC760A、SP7259、BY24-468C、SP7248S、BY24-452、DKQ3-202、DKQ3-203、DKQ3-204、DKQ3-205、DKQ3-210等が例示される。さらに離型層の剥離性等を調整するために剥離コントロール剤を併用してもよい。

10

【0037】

また、本発明における離型フィルムを構成する離型層に関して、塗布延伸法（インラインコーティング）にて塗布する場合には、エマルジョンタイプの硬化型シリコン樹脂を含有するのが好ましい。エマルジョンタイプの硬化型シリコン樹脂を主成分とするタイプでもよいし、本発明の主旨を損なわない範囲において、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂等の有機樹脂とのグラフト重合等による変性シリコンタイプ等を使用してもよい。

20

【0038】

エマルジョンタイプの硬化型シリコン樹脂の具体例として、旭化成ワッカーシリコン製Dehesive430、Dehesive440、荒川化学製シリコリース902等が例示される。

【0039】

本発明の離型層に使用される熱硬化性を有する化合物としては、種々公知の樹脂が使用できるが、例えば、メラミン化合物、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、イソシアネート化合物等が挙げられる。

30

【0040】

本発明におけるメラミン化合物としては、アルキロールまたはアルコキシアロキロール化したメラミン系化合物であるメトキシメチル化メラミン、ブトキシメチル化メラミン等が例示され、メラミンの一部に尿素等を共縮合したものも使用できる。

【0041】

本発明におけるエポキシ化合物としては、例えば、分子内にエポキシ基を含む化合物、そのプレポリマーおよび硬化物が挙げられる。代表的な例は、エピクロロヒドリンとビスフェノールAとの縮合物である。特に、低分子ポリオールのエピクロロヒドリンとの反応物は、水溶性に優れたエポキシ樹脂を与える。

40

【0042】

本発明におけるオキサゾリン化合物としては、分子内にオキサゾリン環を持つ化合物であり、オキサゾリン環を有するモノマーや、オキサゾリン化合物を原料モノマーの1つとして合成されるポリマーも含まれる。

【0043】

本発明におけるイソシアネート化合物としては、分子中にイソシアネート基を持つ化合物を指し、具体的には、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートや

50

これらの重合体、誘導体等が挙げられる。

【0044】

これらの熱硬化性を有する化合物は、単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。また熱硬化を促進させるために触媒と共に用いることも可能である。さらにインラインコーティングへの適用等を配慮した場合、水溶性または水分散性を有することが好ましい。

【0045】

本発明における離型フィルムにおいて、ポリエステルフィルムと離型層との密着性向上、あるいは離型層の塗布面状良化等を目的として、バインダーポリマーを併用することも可能である。

【0046】

本発明において使用する「バインダーポリマー」とは高分子化合物安全性評価フロースキーム（昭和60年11月化学物質審議会主催）に準じて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定による数平均分子量（ M_n ）が1000以上の高分子化合物で、かつ造膜性を有するものと定義する。

【0047】

バインダーポリマーの具体例としては、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリビニル、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレンイミン、セルロース類、でんぷん類等が挙げられる。

【0048】

また、塗布層の固着性、滑り性改良を目的として、不活性粒子を含有してもよく、具体例としてはシリカ、アルミナ、カオリン、炭酸カルシウム、酸化チタン、有機粒子等が挙げられる。

【0049】

さらに本発明の主旨を損なわない範囲において、必要に応じて消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、有機系潤滑剤、帯電防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、発泡剤、染料等が含有されてもよい。

【0050】

本発明において、ポリエステルフィルムに離型層を設ける方法として、リバースグラビアコート、ダイレクトグラビアコート、ロールコート、ダイコート、バーコート、カーテンコート等、従来公知の塗工方式を用いることができる。塗工方式に関しては「コーティング方式」槇書店 原崎勇次著 1979年発行に記載例がある。

【0051】

本発明において、ポリエステルフィルム上に離型層を形成する際の硬化条件に関しては特に限定されるわけではなく、例えば、塗布延伸法（インラインコーティング）により離型層を設ける場合、通常、170～280℃で3～40秒間、好ましくは200～280℃で3～40秒間を目安として熱処理を行うのが良い。また、必要に応じて熱処理と紫外線照射等の活性エネルギー線照射とを併用してもよい。尚、活性エネルギー線照射による硬化のためのエネルギー源としては、従来から公知の装置、エネルギー源を用いることができる。

【0052】

離型層の塗工量は塗工性の面から、通常0.005～0.5 g/m²、好ましくは0.005～0.2 g/m²の範囲である。塗工量が0.005 g/m²未満の場合、塗工性の面より安定性に欠け、均一な塗膜を得るのが困難になる場合がある。一方、0.5 g/m²を超えて厚塗りにする場合には離型層自体の塗膜密着性、硬化性等が低下する場合がある。

【0053】

本発明における離型フィルムに関して、離型層が設けられていない面には本発明の主旨を損なわない範囲において、接着層、帯電防止層、オリゴマー析出防止層等の塗布層を設けてもよい。

10

20

30

40

50

【0054】

また、離型フィルムを構成するポリエステルフィルムには予め、コロナ処理、プラズマ処理等の表面処理を施してもよい。

【0055】

本発明者らは、有機フォトリソグレーション化合物を含有するポリエステルフィルムから構成される離型フィルムにおいて、離型面側から、紫外線照射した場合、有機フォトリソグレーション化合物が色調変化する過程で発生させる熱エネルギー等の影響を離型層が受けるためか、あるいは紫外線照射に伴い、離型層中の官能基が活性化するためか、結果的に紫外線照射部分の離型面が重剥離化することを知見した。

【0056】

かかる重剥離化現象の応用として、例えば、同一離型面内において、離型面を部分的に紫外線照射して重剥離化させることで、本来剥離する必要のない場面において、離型面から貼り合わせている相手方基材が容易に剥離することを抑制できる機能を新たに離型フィルムに付与できることが可能となる。

【0057】

当該部分重剥離化実現のために、本発明における離型フィルムにおいては、紫外線照射前後の剥離力変化が2倍以上であるのが好ましい。また、離型面の部分紫外線照射技術を用いれば、従来、例えば、特許文献1に記載例があるように、部分重剥離化のために余分に印刷層をポリエステルフィルム上に設ける必要がない。

【発明の効果】

【0058】

本発明によれば、粘着剤層保護用、転写箔製造用、グリーンシート製造用、樹脂シート成形用等、各種離型用途に対応可能なフィルムを提供することが出来、本発明の工業的価値は高い。

【発明を実施するための最良の形態】

【0059】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例および比較例中「部」とあるのは「重量部」を示す。また、本発明で用いた測定法は次のとおりである。

【0060】

(1) ポリエステルの極限粘度の測定

ポリエステル1gを精秤し、フェノール／テトラクロロエタン＝50／50（重量比）の混合溶媒100mlを加えて溶解させ、30℃で測定した。

【0061】

(2) 平均粒径（d50）

島津製作所製遠心沈降式粒度分布測定装置（SA-CP3型）を用いて測定した等価球形分布における積算体積分率50%の粒径を平均粒径d50とした。

【0062】

(3) 離型フィルムの目視識別性（色調変化）評価

試料フィルムの離型面側を下記測定条件下、紫外線照射した後、下記判定基準により、目視判定を行った。

<紫外線照射条件>

測定機種：ウシオ電機株式会社（UVC-402／1HN：302／1MN：JC01）

紫外線種：高圧水銀灯

出力：181mW／cm²

照射速度：10m／分

照射距離：100mm

<判定基準>

○：識別性良好

△：識別可能であるが、色調変化が小さい

10

20

30

40

50

×：色調変化しない

上記判定基準中、△以上が実用上、問題なく使用できるレベルである。

【0063】

(4) 離型フィルムの透明性評価

試料フィルムを紫外線照射した後、JIS-K-7105に準じ、日本電色工業社製積分球式濁度計「NDH-300A」により、全光線透過率を測定し、下記判定基準により判定を行った。

<判定基準>

○：透明性良好（比較例2に対して、全光線透過率の低下が2%以下）

△：不十分な場合がある（比較例2に対して、全光線透過率の低下が2%を越えて、4%以下） 10

×：試料フィルムを通して、対面が見えにくい（比較例2に対して、全光線透過率の低下が4%を超える）

上記判定基準中、△以上が実用上、問題なく使用できるレベルである。

【0064】

(5) 剥離特性評価（実用特性代用評価）

試料フィルムに関して、下記塗布剤組成からなる上塗り剤層を下記塗布条件により、離型面上に塗布・乾燥（エスベック社製熱風循環炉を使用）後、上塗り剤層と離型層との剥離性に関して、下記判定基準により判定を行った。

<上塗り剤組成>

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管および冷却管を備えた容量2リットルの四つ口フラスコに、アクリル酸2-エチルヘキシル（以下2-EHAとする）340g、アクリル酸イソボルニル（以下、iBoAとする）600g、アクリル酸2-ヒドロキシエチル（以下、2-HEAとする）60g、n-ドデシルメルカプタン3.0gを投入し、フラスコ内の空気を窒素置換しながら、55℃まで加熱した。次いで、重合開始剤として2, -2'アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）（商品名V-70；和光純薬（株）製（以下V-70とする）0.025gを攪拌下に投入して均一に混合した。重合開始剤投入後、反応系の温度は上昇したが、冷却を行わずに重合反応を続けたところ、反応系の温度が120℃に達し、その後徐々に下がり始めた。反応系の温度が115℃まで下がったところで、2-EHAを68.0g、iBoAを120.0g、2-HEAを12.0g、n-ドデシルメルカプタンを1.5g添加して、55℃まで冷却後、その温度を保持して30分間窒素置換しながら攪拌した。次いで、重合開始剤としてV-70を0.05g攪拌下に投入して均一に混合した。重合開始剤投入後、反応系の温度は上昇して115℃に達し、その後徐々に下がり始めた。反応系の温度が110℃まで下がったところで、2-EHAを102.0g、iBoAを180.0g、2-HEAを18.0g添加して、冷却を行い、アクリル系シロップAを得た。このシロップは、モノマー濃度50%、ポリマー濃度50%で、ポリマー分のGPCによる重量平均分子量が5万であった。上記シロップA200重量部（単量体混合物100重量部）に対して、1, 6ヘキサノジオールジアクリレート（商品名ライトアクリレート1, 6HX-A；共栄社化学（株）製：以下、HX-Aとする）1.0重量部（iBoA100重量部に対して1.8重量部）、イソシアヌレートHDI（商品名デュラネートTPA100；旭化成（株）製：以下、TPAとする）18.8重量部、シリカ粒子（商品名タイペークR-972；テグサ社製：以下、R-972とする）6.0重量部、過氧化物系開始剤：クミルーパーオキシネオデカノエート（商品名パークミルND；日本油脂（株）製：以下、開始剤NDとする）2.0重量部、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルーパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（商品名パーオクタO；日本油脂（株）製：以下、開始剤P-Oとする）3.0重量部、錫系硬化促進剤（商品名ネオスタンU-340；日東化成（株）製：以下、U-340とする）0.12重量部を添加し、混合・脱泡処理して熱重合性組成物を調製した。

【0065】

<塗布条件>

試料サイズ：A 4 カット判

乾燥条件：120℃×10分間

塗布量（g/m²）：80μm（乾燥後）

塗布方式：ベーカー式アブリケーター

<判定基準>

○：剥離性良好

△：若干、剥離感が重い剥離可能

×：剥離困難

上記判定基準中、△以上が実用上、問題なく使用できるレベルである。

10

【0066】

(6) 離型フィルムの離型面を紫外線照射した後の剥離性評価

あらかじめ試料フィルムの離型面を紫外線照射する前後において、試料フィルムの離型層表面に両面粘着テープ（日東電工製「No. 502」）の片面を貼り付けた後、50mm×300mmのサイズにカットした後、室温にて1時間放置後の剥離力を測定する。剥離力は、引張試験機（（株）インテスコ製「インテスコモデル2001型」）を使用し、引張速度300mm/分の条件下、180°剥離を行った。その後、下記判定基準により、判定を行った。

<判定基準>

○：紫外線照射後における剥離力が照射前の2倍以上

×：紫外線照射後における剥離力が照射前の2倍未満

上記判定基準中、○が実用上、問題なく使用できるレベルである。

20

【0067】

(7) 総合評価

試料フィルムにおいて、下記判定基準により、総合評価を行った。

<判定基準>

○：視認性、透明性、重剥離化の内、全てが「○」

△：視認性、透明性、重剥離化の内、少なくとも1項目が「△」

×：視認性、透明性、重剥離化の内、少なくとも1項目が「×」

上記判定基準中、○が実用上、問題なく使用できるレベルである。

30

【0068】

実施例1～7、比較例1～2：

<ポリエステル(A)の製造>

テレフタル酸ジメチル100重量部とエチレングリコール60重量部とを出発原料とし、触媒として酢酸マグネシウム四水塩を加えて反応器にとり、反応開始温度を150℃とし、メタノールの留去とともに徐々に反応温度を上昇させ、3時間後に230℃とした。4時間後、実質的にエステル交換反応を終了させた。この反応混合物にエチルアシッドフォスフェートを添加した後、重縮合槽に移し、三酸化アンチモン0.04部を加えて、4時間重縮合反応を行った。すなわち、温度を230℃から徐々に昇温し280℃とした。一方、圧力は常圧より徐々に減じ、最終的には0.3mmHgとした。反応開始後、反応槽の攪拌動力の変化により、極限粘度0.63に相当する時点で反応を停止し、窒素加圧下ポリマーを吐出させ、ポリエステルのチップ(A)を得た。このポリエステルの極限粘度は0.63であった。

40

【0069】

<ポリエステル(B)の製造>

ポリエステル(A)と有機フォトクロミック化合物であるフォトピアイエロー（株式会社松井色素化学工業所）を99.9：0.1（重量部）の割合でドライブレンドした。

【0070】

<ポリエステル(C)の製造>

ポリエステル(A)と有機フォトクロミック化合物であるフォトピアイエロー（株式会

50

社松井色素化学工業所)とを99:1(重量部)の割合でドライブレンドした。

【0071】

＜ポリエステル(D)の製造＞

ポリエステル(A)と有機フォトクロミック化合物であるフォトピアイエロー(株式会社松井色素化学工業所)とを98.5:1.5(重量部)の割合でドライブレンドした。

＜ポリエステル(E)の製造＞

ポリエステル(A)と有機フォトクロミック化合物であるフォトピアイエロー(株式会社松井色素化学工業所)とを99.6:0.4(重量部)の割合でドライブレンドした。

【0072】

＜フィルムの製造＞

上記ポリエステル(A)チップと、ポリエステル(B)～ポリエステル(E)チップとを、下記表2および3に示すとおりの割合で混合した混合原料を最外層(表層)および中間層の原料とし、2台の押出機に各々供給し、290℃で溶融押出した後、静電印加密着法を用いて表面温度を40℃に設定した冷却ロール上で冷却固化して未延伸シートを得た。次いで、100℃にて縦方向に2.8倍延伸した後、下記離型剤組成から構成される離型剤を塗布量(乾燥後)が0.020g/m²になるように塗布した後、テンター内で予熱工程を経て120℃で4.0倍の横延伸を施した後、225℃で10秒間の熱処理を行い、その後幅方向に2%の弛緩を加え、ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの全厚みは100μm、それぞれの層厚みは5μm/90μm/5μmであった。

【0073】

離型層を構成する化合物例は以下のとおりである。

A1:硬化型シリコーン樹脂(Dehesive430:旭化成ワッカーシリコーン社製)

A2:硬化型シリコーン樹脂(Dehesive440:旭化成ワッカーシリコーン社製)

A3:硬化型シリコーン樹脂(シリコリース902:荒川化学製)

A4:白金触媒(シリコリース903:荒川化学製)

A5:硬化型シリコーン樹脂(KS-779H:信越化学製)

A6:白金触媒(PL-50T:信越化学製)

【0074】

【表1】

塗布液	離型剤組成(重量%)					
	A1	A2	A3	A4	A5	A6
塗布液1	50	50	0	0	0	0
塗布液2	0	0	99	1	0	0
塗布液3	0	0	0	0	99	1

【0075】

10

20

30

【表 2】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
表層 原料 配合比 (重量%)	A	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
	B					
	C					
	D					
	E					
中間層 原料 配合比 (重量%)	A					
	B					
	C	1 0 0	1 0 0	1 0 0		
	D				1 0 0	1 0 0
	E					
塗布液の種類		1	2	3	1	3
剥離性		○	○	○	○	○
剥離性 (照射後)		○	○	○	○	○
目視識別性		○	○	○	△	△
透明性		○	○	○	○	○
総合評価		○	○	○	△	△

10

20

【0076】

【表 3】

		実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2
表層 原料 配合比 (重量%)	A	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
	B				
	C				
	D				
	E				
中間層 原料 配合比 (重量%)	A				1 0 0
	B				
	C			1 0 0	
	D	1 0 0			
	E		1 0 0		
塗布液の種類		1	1	—	1
剥離性		○	○	×	○
剥離性 (照射後)		○	○	×	×
目視識別性		○	×	○	×
透明性		×	○	○	×
総合評価		×	×	×	×

30

40

【産業上の利用可能性】

【0077】

本発明の離型フィルムは、例えば、粘着剤層保護用、転写箔製造用、グリーンシート製造用、樹脂シート成形用等、各種離型用途に好適に利用することができる。