

(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
2012年6月14日(14.06.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/077571 A1

- (51) 国際特許分類:
B29C 33/68 (2006.01) C08K 3/00 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01) C08L 67/00 (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01) C08L 75/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/077818
- (22) 国際出願日: 2011年12月1日(01.12.2011)
- (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 2010-272795 2010年12月7日(07.12.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東洋紡績株式会社(TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 廣瀬 友香(HIROSE, Yuka) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社内 Shiga (JP). 藤田 敦史(FUJITA, Atsushi) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社内 Shiga (JP). 高橋 明(TAKAHASHI, Akira) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社内 Shiga

(JP). 原口 裕樹(HARAGUCHI, Yuki) [JP/JP]; 〒1410022 東京都品川区東五反田2丁目10番2号 東洋紡績株式会社内 Tokyo (JP). 林原 幹也(HAYASHIBARA, Mikiya) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社内 Shiga (JP).

(74) 代理人: 植木 久一, 外(UEKI, Kyuichi et al.); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島2丁目1番16号 フジタ東洋紡ビル9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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

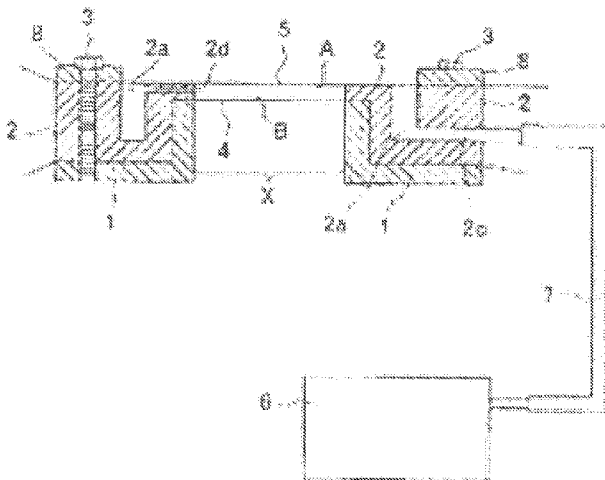
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[続葉有]

(54) Title: MOLD RELEASE POLYESTER FILM FOR MOLDING PROCESS

(54) 発明の名称: モールド工程用離型ポリエステルフィルム

【図1】



(57) Abstract: Provided is a mold release polyester film for use in a molding process and having excellent slippage with a molding die and excellent molding die following properties, and appropriate workability. This film has a coating layer on one surface of the polyester film, and a mold release layer on the other surface. The coating layer has a binder resin and at least one type of particle. The average particle diameter (d) of the particles is 0.1-1.2 μ m, and the ratio (d/t) of the average diameter (d) of the particles to the thickness (t) of the coating layer is between 1.5 and 100, inclusive.

(57) 要約: 金型追従性および金型との滑り性に優れ、加工性に適したモールド工程用離型ポリエステルフィルムを提供する。本発明のフィルムは、ポリエステルフィルムの片面に塗布層を有し、他方の面に離型層を有し、前記塗布層はバインダー樹脂と少なくとも1種の粒子を有し、前記粒子の平均粒径dが0.1~1.2 μ m、該粒子の平均粒径dと塗布層の厚みtとの比(d/t)

が1.5以上100以下であるモールド工程用離型ポリエステルフィルムである。



ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 添付公開書類:

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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： モールド工程用離型ポリエステルフィルム

技術分野

[0001] 本発明は、モールド工程用離型ポリエステルフィルムに関する。特に、金型追従性および金型との滑り性に優れ、加工性に適したモールド工程用離型ポリエステルフィルムに関する。

背景技術

[0002] 半導体チップなどの電子部品は、外部環境（外気、汚染物質、光、磁気、高周波、衝撃等）からの、保護、遮断のため、樹脂（モールド樹脂）で封止したパッケージの形態で、基板に実装される。代表的には、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂（モールド樹脂）を加熱溶融させた後、半導体チップなどの電子部品をセットした金型内に移送し、充填し、硬化させるトランスファー成型により形成されるものである。モールド工程において金型にモールド樹脂が付着することを防止するために、金型の樹脂成形部（キャビティ面）を離型フィルムで被覆した状態でモールド樹脂を金型内に注入することにより、金型のキャビティ面にモールド樹脂を直接接触させることなくパッケージ化することが行われている。このようなモールド工程用離型フィルムとしては特許文献１～３のようなフィルムが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開２００２－３６１６４３号公報
特許文献２：特開２００４－７９５６６号公報
特許文献３：特開２００１－２５０８３８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 近年の生産性の向上に伴い、モールド工程用離型フィルムを金型に押圧してパッケージ化するに際し、離型フィルムと金型との間に空気を噛み込むこ

とによって成形不良がおきるという問題が顕在化してきた。さらに、電子部品の大容量化により、その形状も多様化しており、比較的大きな電子部品では金型に対する追従性が不十分な場合が生じてきた。

[0005] 本発明の目的は、前記課題を解決することにある。すなわち、金型追従性および金型との滑り性に優れ、加工性に適したモールド工程用離型ポリエステル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

[0006] 上記の課題を解決することができる、本発明のモールド工程用離型ポリエステルフィルムは以下の構成からなる。

第1の発明は、ポリエステルフィルムの片面に塗布層を有し、前記塗布層はバインダー樹脂と少なくとも1種の粒子を有し、前記粒子の平均粒径 d が $0.1 \sim 1.2 \mu\text{m}$ 、該粒子の平均粒径 d と塗布層の厚み t との比(d/t)が 1.5 以上 100 以下であるモールド工程用離型ポリエステルフィルムである。

第2の発明は、前記塗布層中に前記粒子を $0.01 \sim 3$ 質量%含有し、前記塗布層面側の静摩擦係数が 0.9 以下、動摩擦係数が 0.8 以下、空気抜け指数が 200 秒以下である前記モールド工程用離型用ポリエステルフィルムである。

第3の発明は、前記粒子の粒度分布(d_{75}/d_{25})が $1.1 \sim 1.5$ である前記モールド工程用離型ポリエステルフィルムである。

第4の発明は、前記ポリエステルフィルムが共重合ポリエステル、あるいは共重合ポリエステルとホモポリエステルからなる前記モールド工程用離型ポリエステルフィルムである。

第5の発明は、前記バインダー樹脂がポリエステル樹脂およびポリウレタン樹脂である前記モールド工程用離型ポリエステルフィルムである。

第6の発明は、前記ポリエステル樹脂が、疎水性共重合ポリエステル樹脂に少なくとも1種の二重結合を有する酸無水物を含む重合性不飽和単量体がグラフト重合されたポリエステル系グラフト共重合体である前記モールドエ

程用離型ポリエステルフィルムである。

第7の発明は、前記ポリウレタン樹脂がポリカーボネート系ポリウレタン樹脂である前記モールド工程用離型ポリエステルフィルムである。

第8の発明は、フィルムの厚みが15～80 μ m以下である前記モールド工程用離型ポリエステルフィルムである。

発明の効果

[0007] 本発明のモールド工程用離型ポリエステルフィルムは、離型層と反対面に特定の粒子構成を有する塗布層を有するため、金型との滑り性に優れ、加工性に適する。さらに本発明の好適な態様においては。ポリエステルフィルムが柔軟性に富むため、金型への追従性に優れる。そのため、本発明のモールド工程用離型ポリエステルフィルムは電子部品の樹脂モールド工程における工程離型フィルムとして好適である。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]フィルムの空気抜け速さを測定する装置の断面を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0009] (塗布層)

本発明のモールド工程用離型ポリエステルフィルムの塗布層はバインダー樹脂と少なくとも1種類の特定の粒子を含むことを特徴とする。これにより、押圧下においても金型との空気抜けが良好でモールド工程でも好適な加工性を得ることができる。

以下、本発明の塗布層の各構成について詳細に述べる。

[0010] (バインダー樹脂)

塗布層にはバインダー樹脂が含まれる。バインダー樹脂としてはポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂またはポリアクリル樹脂の少なくとも1種類を用いることができる。

[0011] 塗布層に用いるポリエステル樹脂としてはポリエステル系グラフト共重合体が好適である。ポリエステル系グラフト共重合体は、高度な自己架橋構造を形成することができるため好適な膜強度を得ることができる。ポリエステ

ル系グラフト共重合体は、塗布層の膜強度の点から、疎水性共重合ポリエステル樹脂に少なくとも１種の二重結合を有する酸無水物を含む重合性不飽和単量体がグラフト重合されたものを用いることが好ましい。以下、好適なポリエステル系グラフト共重合体について説明する。

[0012] 「グラフト化」とは、幹ポリマー主鎖に、主鎖とは異なる重合体からなる枝ポリマーを導入することである。本発明では、疎水性共重合性ポリエステル樹脂を有機溶剤中に溶解させた状態において、ラジカル開始剤を使用して少なくとも１種の二重結合を有する酸無水物を含む重合性不飽和単量体を反応せしめることによりグラフト重合を行うことが好ましい。グラフト化反応終了後の反応生成物は、所望の疎水性共重合性ポリエステルと重合性不飽和単量体とのグラフト共重合体の他に、グラフト化を受けなかった疎水性共重合性ポリエステル樹脂及び疎水性共重合性ポリエステルにグラフト化しなかった上記不飽和単量体の重合体をも含有している。本発明に用いられるポリエステル系グラフト共重合体とは、上記したポリエステル系グラフト共重合体ばかりではなく、これに未反応の疎水性共重合性ポリエステル、グラフト化しなかった不飽和単量体の重合体等も含む反応混合物もいう。

[0013] 疎水性共重合性ポリエステル樹脂に重合性不飽和単量体をグラフト重合させて得られるポリエステル系グラフト共重合体の酸価は、 $600\text{ eq}/10^6\text{ g}$ 以上であることが好ましい。より好ましくは、 $1200\text{ eq}/10^6\text{ g}$ 以上である。

[0014] また、グラフト共重合体を得るための、疎水性共重合性ポリエステル樹脂と重合性不飽和単量体との質量比率は、ポリエステル／重合性不飽和単量体＝ $40/60\sim 95/5$ の範囲が望ましく、更に望ましくは $55/45\sim 93/7$ 、最も望ましくは $60/40\sim 90/10$ の範囲である。疎水性共重合性ポリエステル樹脂の質量比率が４０質量％未満であると、得られた塗布層のガラス転移点（ T_g ）が高くなり、成形時の追従性が低下する場合がある。一方、疎水性共重合性ポリエステル樹脂の質量比率が９５質量％より大きいときは、ブロッキングが起こりやすくなる。

- [0015] グラフト共重合体は、有機溶媒の溶液または分散液、あるいは水系溶媒の溶液または分散液の形態になる。特に水系溶媒の分散液、つまり水分散樹脂の形態が、作業環境、塗布性の点で好ましい。このような水分散樹脂は、通常、有機溶媒中で、前記疎水性共重合性ポリエステル樹脂に、少なくとも１種の親水性の重合性不飽和単量体をグラフト重合し、次いで、水添加、有機溶媒留去により得ることができる。
- [0016] グラフト共重合体のガラス転移点（ T_g ）は、好ましくは 70°C 以下、より好ましくは 50°C 以下である。ガラス転移点（ T_g ）が 70°C 以下であると、フィルムの加飾後の成形加工時の追従性がよい。
- [0017] 本発明において、疎水性共重合性ポリエステル樹脂とは、本来それ自身で水に分散または溶解しない本質的に水不溶性であるものである。この疎水性共重合性ポリエステル樹脂のジカルボン酸成分の組成は、芳香族ジカルボン酸 $60\sim 99.5$ モル％、脂肪族ジカルボン酸および／または脂環族ジカルボン酸 $0\sim 40$ モル％、重合性不飽和二重結合を含有するジカルボン酸 $0.5\sim 10$ モル％であることが好ましい。芳香族ジカルボン酸が 60 モル％未満である場合や脂肪族ジカルボン酸および／または脂環族ジカルボン酸が 40 モル％を越えた場合は粒子の脱落が生じる場合がある。
- [0018] また、重合性不飽和二重結合を含有するジカルボン酸が 0.5 モル％未満の場合、疎水性共重合性ポリエステル樹脂に対する重合性不飽和単量体の効率的なグラフト化が行われにくくなり、逆に 10 モル％を越える場合は、グラフト化反応により粘度が上昇し、反応の均一な進行を妨げるので好ましくない。より好ましくは、芳香族ジカルボン酸は $70\sim 98$ モル％、脂肪族ジカルボン酸および／または脂環族ジカルボン酸 $0\sim 30$ モル％、重合性不飽和二重結合を含有するジカルボン酸 $2\sim 7$ モル％である。
- [0019] 芳香族ジカルボン酸の例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ピフェニルジカルボン酸等を挙げることができる。５－ナトリウムスルホイソフタル酸等の親水基含有ジカルボン酸は、本発明の目的である耐ブロッキング性が低下するので、用いない方が

好ましい。脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸等を挙げることができ、脂環族ジカルボン酸としては、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸とその酸無水物等を挙げることができる。重合性不飽和二重結合を含有するジカルボン酸の例としては、 α , β -不飽和ジカルボン酸として、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、不飽和二重結合を含有する脂環族ジカルボン酸として、2, 5-ノルボルネンジカルボン酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸等を挙げることができる。このうち好ましいのは、重合性の点から、フマル酸、マレイン酸、2, 5-ノルボルネンジカルボン酸である。

[0020] 一方、グリコール成分は、炭素数2～10の脂肪族グリコールおよび／または炭素数6～12の脂環族グリコールおよび／またはエーテル結合含有グリコール等が挙げられる。炭素数2～10の脂肪族グリコールとしては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-エチル-2-ブチルプロパンジオール等を挙げることができる。炭素数6～12の脂環族グリコールとしては、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等を挙げることができる。

[0021] エーテル結合含有グリコールとしては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、さらにビスフェノール類の二つのフェノール性水酸基に、エチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドを付加して得られるグリコール類、例えば2, 2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン等を挙げることができる。ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールも必要により使用しうる。

[0022] 疎水性共重合性ポリエステル樹脂中には、0～5モル%の3官能以上のポ

リカルボン酸および／またはポリオールを共重合することができるが、3官能以上のポリカルボン酸としては、(無水)トリメリット酸、(無水)ピロメリット酸、(無水)ベンゾフェノンテトラカルボン酸、トリメシン酸、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、グリセロールトリス(アンヒドロトリメリテート)等が使用される。一方、3官能以上のポリオールとしては、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、ペンタエリスリトール等が使用される。3官能以上のポリカルボン酸および／またはポリオールは、全酸成分あるいは全グリコール成分に対し0～5モル%、望ましくは0～3モル%の範囲で共重合されるが、5モル%を越えると重合時のゲル化が起こりやすく、好ましくない。また、疎水性共重合性ポリエステル樹脂の分子量は、重量平均で5000～50000の範囲が好ましい。分子量が5000未満の場合は粒子の脱落が生じる場合があり、逆に50000を越えると重合時のゲル化等の問題が起きる場合がある。

[0023] 本発明で疎水性共重合性ポリエステル樹脂にグラフトさせる重合性不飽和単量体とは、親水性のラジカル重合性単量体をいい、親水基を有するか、後で親水基に変化できる基をもつラジカル重合可能な単量体である。親水基として、カルボキシル基、水酸基、リン酸基、亜リン酸基、スルホン酸基、アミド基、第4級アンモニウム塩基等を挙げることができる。一方、親水基に変化できる基として、酸無水物基、グリシジル基、クロル基等を挙げることができる。これらの基の中でも水分散性、グラフト共重合体の酸価を上げる点から、カルボキシル基が好ましい。したがって、重合性不飽和単量体として二重結合を有する酸無水物を少なくとも1種含むことが望ましい。

[0024] 重合性不飽和単量体としては、例えば、フマル酸；フマル酸モノエチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジブチル等のフマル酸のモノエステルまたはジエステル；マレイン酸とその無水物；マレイン酸モノエチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル等のマレイン酸のモノエステルまたはジエステル；イタコン酸とその無水物；イタコン酸のモノエステルまたはジエステル；フェニルマレイミド等のマレイミド等；スチレン、 α -メチルスチレン、

t-ブチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン誘導体；ビニルトルエン、ジビニルベンゼン等である。また重合性不飽和単量体の一つであるアクリル重合性単量体は、例えば、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート（アルキル基としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、フェニルエチル基等）：2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートのヒドロキシ含有アクリル単量体：アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N,N-ジメチロールアクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-メトキシメチルメタクリルアミド、N-フェニルアクリルアミドのアミド基含有アクリル単量体：N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレートのアミノ基含有アクリル単量体：グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートのエポキシ基含有アクリル単量体：アクリル酸、メタクリル酸及びそれらの塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩）等のカルボキシル基またはその塩を含有するアクリル単量体が挙げられる。上記重合性不飽和単量体は、1種もしくは2種以上を用いて共重合させることができるが、二重結合を有する酸無水物を少なくとも1種含むことが望ましい。上記単量体の中でも、二重結合を有する酸無水物としてはマレイン酸無水物を用いることが好ましい。マレイン酸無水物と組み合わせる他の重合性不飽和単量体としては、スチレンが好ましい。また、これら酸無水物のエステルを含んでも良い。

[0025] グラフト重合開始剤としては、当業者には公知の有機過酸化物類や有機アゾ化合物類を用い得る。有機過酸化物として、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシピバレート、有機アゾ化合物として、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニ

トリル)等を挙げることができる。グラフト重合を行うための重合開始剤の使用量は、重合性不飽和単量体に対して少なくとも0.2質量%、好ましくは0.5質量%以上である。重合開始剤の他に、枝ポリマーの鎖長を調節するための連鎖移動剤、例えばオクチルメルカプタン、メルカプトエタノール、3-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール等を必要に応じて用い得る。この場合、重合性不飽和単量体に対して0～5質量%の範囲で添加されるのが望ましい。

[0026] この他、共重合ポリエステルの共重合成分として、少量のアミド結合、ウレタン結合、エーテル結合、カーボネート結合等を含有するジカルボン酸成分、グリコール成分を含んでも良い。さらに、得られる塗膜の表面硬度を向上させるために、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等の多カルボキシル基含有モノマーを5モル%以下の割合で上記ポリエステルの共重合成分として用いることも可能である。これらの多カルボキシル基含有モノマーが5モル%を越える場合には、得られる共重合ポリエステルが熱的に不安定となり、ゲル化しやすく好ましくない。

[0027] 本発明の塗布層に用いるバインダー樹脂としてはポリウレタン樹脂も好ましい。ポリウレタンは塗布層に柔軟性を付与し、優れた成形性を奏することができる。ポリウレタン樹脂は、大きくポリエステル系ポリウレタン樹脂、ポリエーテル系ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂に分類される。中でも、耐ブロッキング性や耐熱性の点からポリカーボネート系ポリウレタンを用いることが好ましい。ポリエステル系ポリウレタン樹脂は湿熱環境下で加水分解しやすく、ポリエーテル系ポリウレタン樹脂は吸湿性が高いため塗布層の膜強度が低下しやすくなる場合がある。一方、ポリカーボネート系ウレタン樹脂は、ハードセグメントとしてポリカーボネート構造を有し、優れた耐熱性を有するため好適である。

[0028] ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂としては、ポリカーボネートジオールと脂肪族及び／または脂環族ジイソシアネートと、必要に応じて鎖延長剤

を添加した重合物を用いることができる。なお、これらウレタンの構成成分は、核磁気共鳴分析などにより特定することが可能である。

[0029] ポリカーボネートジオールは、下記一般式で示されるものである。

[0030] $\text{HO} - [- \text{R} - \text{O} - \text{COO} -]_n - \text{R} - \text{OH}$

(Rは脂肪族系、または脂環族系置換基、nは自然数)

[0031] ポリカーボネートジオールは、例えばアルキレンカーボネート、ジアリールカーボネート、ジアルキルカーボネートからなる群から選ばれる1種または2種以上の化合物とジオール類及び／またはポリエーテルポリオール類を反応させて得られる。

[0032] アルキレンカーボネートの例としては、エチレンカーボネート、1, 2-プロピレンカーボネート、1, 2-ブチレンカーボネート等があげられる。

[0033] ジアリールカーボネートの例としては、ジフェニルカーボネート、フェニルナフチルカーボネート、ジナフチルカーボネート、4-メチルジフェニルカーボネート、4-エチルジフェニルカーボネート、4-プロピルジフェニルカーボネート、4, 4'-ジメチルジフェニルカーボネート、4, 4'-ジエチルジフェニルカーボネート、4, 4'-ジプロピルジフェニルカーボネート等が挙げられる。

[0034] ジアルキルカーボネートの例としては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、ジ-n-ブチルカーボネート、ジイソブチルカーボネート、ジ-t-ブチルカーボネート、ジ-n-アミルカーボネート、ジイソアミルカーボネート等が挙げられる。

[0035] これらカーボネート類に対する共反応物質として、まずジオール類の例としては、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチルペンタンジオール、3-メチルペンタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサジオール、2, 3, 5-トリメチルペンタンジオール等

が挙げられる。

[0036] また、ポリエーテルポリオール類の例としては、例えばテトラヒドロフランの開環重合により得られるポリテトラメチレングリコール、ジオール類のアルキレンオキサイド付加物が挙げられる。ここで用いるジオール類の例として、たとえばエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、異性体ペンタンジオール類、異性体ヘキサンジオール類またはオクタンジオール類例えば2-エチルー1, 3-ヘキサンジオール、1, 2-ビス(ヒドロキシメチル)-シクロヘキサノン、1, 3-ビス(ヒドロキシメチル)-シクロヘキサノン、1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)-シクロヘキサノン、トリメチロールプロパン、グリセリン等をあげることができ、アルキレンオキサイドの例として、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1, 2-ブチレンオキサイド、1, 3-ブチレンオキサイド、2, 3-ブチレンオキサイド、テトラヒドロフラン、スチレンオキサイド、エピクロルヒドリン等が挙げられ、これらは2種以上混合して使用することも可能である。

[0037] 上述のジオール類及びポリエーテルポリオール類は1種単独でも、あるいはこれらを2種以上混合して使用しても差し支えない。これらはいずれも公知の方法で前述のアルキレンカーボネート、ジアリールカーボネート、ジアルキルカーボネートからなる群から選ばれる1種または2種以上の化合物と反応してポリカーボネートジオールを形成することができる。

[0038] 本発明において、ウレタンの構成成分であるポリオールの組成モル比は、ウレタンの全ポリイソシアネート成分を100モル%とした場合、3～100モル%であることが好ましく、5～50モル%であることがより好ましく、6～20モル%であることがさらに好ましい。特にポリカーボネートポリオールの場合は、前記組成モル比が低いと耐湿熱性の効果が得られない場合がある。また、前記組成モル比が高い場合は、密着性が低下する場合がある。

[0039] 本発明のウレタンの構成成分であるポリイソシアネートとしては、例えば

、トリレンジイソシアネートの異性体類、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類、キシリレンジイソシアネート等の芳香族脂肪族ジイソシアネート類、イソホロンジイソシアネート及び4,4-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1,3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン等の脂環式ジイソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネート、および2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート類、あるいはこれらの化合物を単一あるいは複数でトリメチロールプロパン等とあらかじめ付加させたポリイソシアネート類が挙げられる。

[0040] 鎖延長剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール及び1,6-ヘキサンジオール等のグリコール類、グリセリン、トリメチロールプロパン、およびペンタエリスリトール等の多価アルコール類、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、およびピペラジン等のジアミン類、モノエタノールアミンおよびジエタノールアミン等のアミノアルコール類、チオジエチレングリコール等のチオジグリコール類、あるいは水が挙げられる。

[0041] 本発明の塗布層は、水系の塗布液を用い後述のインラインコート法により設けることが好ましい。そのため、本発明のウレタン樹脂は水溶性であることが望ましい。なお、前記の「水溶性」とは、水、または水溶性の有機溶剤を50質量%未満含む水溶液に対して溶解することを意味する。

[0042] ウレタン樹脂に水溶性を付与させるためには、ウレタン分子骨格中にスルホン酸（塩）基又はカルボン酸（塩）基を導入（共重合）することができる。スルホン酸（塩）基は強酸性であり、その吸湿性能により耐湿性を維持するのが困難な場合があるので、弱酸性であるカルボン酸（塩）基を導入するのが好適である。

[0043] ウレタン樹脂にカルボン酸（塩）基を導入するためには、例えば、ポリオール成分として、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸などのカルボン酸基を有するポリオール化合物を共重合成分として導入し、塩形成

剤により中和する。塩形成剤の具体例としては、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリー n -プロピルアミン、トリー n -ブチルアミンなどのトリアルキルアミン類、 N -メチルモルホリン、 N -エチルモルホリンなどの N -アルキルモルホリン類、 N -ジメチルエタノールアミン、 N -ジエチルエタノールアミンなどの N -ジアルキルアルカノールアミン類が挙げられる。これらは単独で利用できるし、2種以上併用することもできる。

[0044] 水溶性を付与するために、カルボン酸（塩）基を有するポリオール化合物を共重合成分として用いる場合は、ウレタン樹脂中のカルボン酸（塩）基を有するポリオール化合物の組成モル比は、ウレタン樹脂の全ポリイソシアネート成分を100モル%としたときに、3～60モル%であることが好ましく、10～40モル%であることが好ましい。前記組成モル比が3モル%未満の場合は、水分散が困難になる場合がある。

[0045] 本発明ではポリウレタン樹脂のガラス転移点（ T_g ）を特定の範囲に制御することが好ましい。すなわち、本発明のポリウレタンのガラス転移点（ T_g ）は、下限40℃、好ましくは50℃、上限100℃、好ましくは90℃、である。該ポリウレタン樹脂のガラス転移点（ T_g ）が40℃未満の場合、耐ブロッキング性が低下する場合がある。逆に100℃を超えると塗布層の柔軟性が低下する場合がある。ポリウレタンのガラス転移点（ T_g ）を上記範囲に制御するためには、下記のポリオール成分、もしくはポリウレタンの分子量を適宜選択、調整することにより行うことができる。

[0046] 本発明において、塗布層の柔軟性と膜強度をより高度に両立させるためには、前記共重合ポリエステルと前記ポリウレタンの配合割合が共重合ポリエステル/ポリウレタン（質量比）＝80/20～30/70であることが好ましい。前記配合割合は75/25～40/60であることがさらに好ましい。共重合ポリエステル/ポリウレタン（質量比）＝100/0～90/10では塗布層の柔軟性が低下し、20/80～0/100では耐ブロッキング性が低下する場合がある。

[0047] 本発明の塗布層のガラス転移点（ T_g ）の下限は 30°C 、好ましくは 35°C 、上限は 55°C 、好ましくは 50°C である。塗布層のガラス転移点（ T_g ）が 35°C 未満では十分な耐ブロッキング性も低下する場合がある。塗布層のガラス転移点（ T_g ）が 55°C を越えると塗布層の柔軟性が低下する場合がある。膜強度と成型性の両立を好適に図るためには、塗布層のガラス転移点（ T_g ）をこのような範囲に設定することが好ましい。ポリエステル成分、及びポリウレタン成分がそれぞれ前記範囲内のガラス転移点（ T_g ）であっても、架橋剤と共に、製膜工程で、架橋構造を有する塗布層を積層した場合、ガラス転移点（ T_g ）は 55°C を越える場合がある。また、架橋構造を有していてもガラス転移点（ T_g ）を上記範囲に維持するためには、適度な架橋剤の配合量、ポリウレタンの配合量とポリエステル系グラフト共重合体配合量及び、疎水性共重合性ポリエステル樹脂と重合性不飽和単量体との質量比率を前述の範囲にすることが好ましい。なお、上記ガラス転移点とは製膜工程で塗布層として積層された状態、すなわち、ポリエステル系グラフト共重合体と、ポリカーボネート系ポリウレタンが架橋剤で架橋された状態でのJIS-K7121に準拠した方法で測定した補外ガラス転移開始温度（ T_g ）を意味する。

[0048] （粒子）

本発明の塗布層には少なくとも平均粒径が $0.1 \sim 1.2 \mu\text{m}$ である粒子を含むことが好ましい。

[0049] フィルムの表面が平滑であると、モールド成型工程において金型とフィルムの間に巻き込んだ空気が抜け切れず、フィルムに巻き込んだ空気部に由来するシワが生じやすくなる。このような欠点を有するフィルムを使用した場合は外観欠点となり、好適なモジュール外観を得ることができない。このような外観欠点は、フィルムの厚みが $100 \mu\text{m}$ 以下、さらには $80 \mu\text{m}$ 以下の薄手フィルムのようにフィルムの腰感が低い場合に発生しやすくなる。そこで、本発明の塗布層には平均粒径 $0.1 \sim 1.2 \mu\text{m}$ の粒子を含有させることが好ましい。粒子の平均粒径はより好ましくは $0.2 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、さ

らに好ましくは $0.3 \sim 0.90 \mu\text{m}$ である。平均粒径の下限が上記以上であると、塗布層表面に有効な突起が形成され、空気抜け性の向上により、外觀欠点のないモジュールを好適に得ることができる。また、粒子の平均粒径が上記上限以下であると、フィルム表面が平滑な面感を得ることができる。粒子の平均粒径（体積平均粒子径）は、フィルム塗布層表面の走査型顕微鏡観察像や、フィルム塗布層切片の電子顕微鏡観察像から計測することができるし、コールターカウンター法により求めることもできる。なかでも、フィルム塗布層表面の走査型顕微鏡観察像から塗布層表面に露出している粒子の粒子径を計測することで好適に求めることができる。

[0050] 塗布層の厚みを t (μm)、前記粒子の平均粒径を d (μm)とした場合、これらの比である (d/t) は $1.5 \sim 100$ 、好ましくは $2 \sim 100$ 、より好ましくは $3 \sim 50$ 、さらに好ましくは $5 \sim 30$ 、特に好ましくは $7 \sim 20$ である。 (d/t) が上記下限以上の場合は塗布層表面に空気抜けに有効な表面突起が形成されやすい。また、 (d/t) が上記上限以下の場合は粒子の粉落ち（塗布層からの粒子の脱落）が生じにくく、加工に際して安定な摩擦係数が得られやすい。

[0051] 本発明の塗布層の厚みは、具体的に好ましくは $0.02 \sim 0.50 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.03 \sim 0.10 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.04 \sim 0.08 \mu\text{m}$ である。

[0052] 本発明の塗布層は上記構成を有するため、良好な空気抜け性を有する。具体的には、後述の方法により測定される空気抜け指数が 200 秒以下であることが好ましく、より好ましくは 100 秒未満であり、さらに好ましくは 50 秒未満である。空気抜け指数が上記上限以下であるため、本発明のフィルムをモールド工程において所定の圧力で金型に押し当てても空気抜けが良好である。一方、空気抜け指数の下限としては 30 秒以上が好ましく、 35 秒以上がより好ましい。空気抜け指数が上記下限以上であると、粒子突起の粉落ちがより好適に抑制される。

[0053] 塗布層中の前記粒子の含有量は好ましくは $0.01 \sim 3$ 質量%、より好ま

しくは0.05～2.5質量%、さらに好ましくは0.10～2.0質量%である。粒子含有量が上記下限以上である場合は金型との空気抜け性を良好に保持しうる。また、粒子含有量が上記上限以下の場合は粒子突起の粉落ちがより好適に抑制される。

[0054] 塗布層中の粒子濃度が上記範囲であるため、本発明のフィルムは高い透明性を有する。具体的には、本発明のフィルムのヘイズは好ましくは2.0%以下であり、より好ましくは1.5%以下であり、さらに好ましくは1.2%以下、特に好ましくは1.0%以下、最も好ましくは0.8%以下である。なお、フィルムの透明性を上記範囲にするためには、塗布層にのみ粒子を含有し、基材となるポリエステルフィルム中には実質的に粒子を含有しない構成とすることが好ましい。なお、「基材フィルム中には実質的に粒子を含有しない」とは、例えば無機粒子の場合、蛍光X線分析で無機元素を定量した場合に検出限界以下となる含有量を意味する。これは意識的に粒子を基材フィルムに添加させなくても、外来異物由来のコンタミ成分などが混入する場合があるためである。

[0055] 空気抜け性を付与するために添加した前記粒子の粒子形状が不均一な場合は、フィルム表面の微細な凹凸に局所的な偏在が生じ、フィルムロールとして多層にフィルムを積層した場合、斯かる凹凸形状の偏在が集積し、オレンジピールと呼ばれる微細なフィルム表面凹凸が生じる場合がある。こうして形成されるフィルム表面の微細な凹凸構造は、マットなどと表現される凹凸構造よりは微細であり、かつ三次元表面粗さ(SRa)などで表現される表面突起構造よりは大きい構造を有するものである。このような粒子による凹凸形状の偏在の集積はフィルムの厚みが100 μ m以下、さらには80 μ m以下の薄手フィルムのようにフィルムの腰感が低い場合に発生しやすい。

[0056] そこで、塗布層に含まれる前記粒子の粒度分布(d_{75}/d_{25})は1.1～1.5とすることが好ましい。前記粒子の粒度分布(d_{75}/d_{25})は好ましくは1.4以下、より好ましくは1.3以下である。前記粒子の粒度分布が上記上限以下の場合、フィルム表面凹凸の偏在が少なくなり、薄手のフィル

ムをロール状に巻いたものであっても、オレンジピールが生じにくい。また、前記粒子の粒度分布は1に近似することが好ましいが、工業的生産性の点から1.1が下限である。粒子の粒度分布を上記範囲に制御する手段は特に問わないが、例えばフィルターなどの濾過や、粒子落下速度、送風装置、静電装置などを利用して粗大粒子などを取り除いたり、粒子凝集が生じにくい粒子種を選定したり、狭小な粒度分布が得られやすい有機粒子を採用したりすることができる。有機粒子は該粒子を調製する時に添加する界面活性剤の濃度を調整することで好適に粒度分布を制御することができる。特に、乳化重合により得られた架橋有機粒子は狭小な粒度分布が得られやすく好適である。粒度分布はフィルム塗布層表面の走査型顕微鏡観察像や、フィルム塗布層切片の電子顕微鏡観察像から計測することができるし、コールターカウンター法により求めることもできる。なかでも、フィルム塗布層表面の走査型顕微鏡観察像から塗布層表面に露出している粒子の粒子径を計測することで好適に求めることができる。

[0057] 本発明の塗布層は上記構成を有するため、薄手のフィルムをロール状に巻き取った場合であってもオレンジピールが生じにくい。フィルム表面の凹凸構造はマイクロウェーブスキャン（Gardner社製）により評価することができる。このウェーブスキャンは、レーザーの点光源がフィルム表面に対する垂線から60°傾いた角度でレーザー光線を照射し、検出器が前記垂線に対して反対の同角度の反射光を測定する。この装置は、レーザーの点光源をフィルム表面の上に移動させてスキャンすることで、反射光の明暗を決められた間隔で一点ずつ測定し、フィルム表面の光学的プロファイルを検出できる。検出された光学プロファイルは、周波数フィルターを通してスペクトル解析して、表面のストラクチャーを解析することができる。この装置の特性スペクトルは次の通りである。du：波長0.1mm以下、Wa：波長0.1～0.3mm、Wb：波長0.3～1mm、Wc：波長1～3mm、Wd：波長3～10mm、We：波長10～30mm、SW：波長0.3～1.2mm、LW：波長1.2～12mm。これらのなかでも波長0.1～

0.3 mm領域の反射強度（ W_a ）は、微細な表面凹凸構造に起因したプロファイルとして活用しうる。

[0058] 本発明のフィルム表面をウェーブスキャン装置で測定した場合の波長0.1～0.3 mm領域の反射強度（ W_a ）は好ましくは4.0以下であり、より好ましくは3.5以下、さらに好ましくは3.0以下である。前記反射強度が、上記上限以下である場合は、フィルム表面は平滑で好適な外観を呈することができる。

[0059] 本発明において塗布層中に含有させる前記粒子としては、例えば、酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、シリカ、アルミナ、タルク、カオリン、クレーなど或いはこれらの混合物であり、更に、他の一般的無機粒子、例えばリン酸カルシウム、雲母、ヘクトライト、ジルコニア、酸化タングステン、フッ化リチウム、フッ化カルシウムその他と併用、等の無機粒子や、スチレン系、アクリル系、メラミン系、ベンゾグアナミン系、シリコーン系等の有機ポリマー系粒子等が挙げられる。中でも、粒度分布の狭小な粒子が得られやすい、スチレン系、アクリル系等の有機ポリマー系粒子が好ましい。

[0060] 本発明では、少なくとも1種の粒子が上記要件を満足することが好ましい。また、上記粒子に加えて耐ブロッキング性や耐スクラッチ性を改善する目的で、平均粒径の異なる複数の無機粒子を組み合わせる使用のものも好ましい態様のひとつである。その際に用いる他の粒子は前記粒子よりも平均粒径が小さいことが望ましく、さらには塗布層の厚みよりも小さいことがより望ましい。このような比較的小さい他の粒子を添加することにより塗布層表面に硬さを付与し、耐ブロッキング性を向上させることができる。

[0061] このような平均粒径が小さい粒子（以下、この粒子を粒子Bともいい、前述の粒子を粒子Aとして両者を区別することがある）の平均粒径は20～150 nmが好ましく、30～100 nmがより好ましく、40～80 nmがよりさらに好ましい。粒子Bの平均粒径を d_B 、塗布層の厚みを t とすると、これらの比（ d_B/t ）は1.5～0.1が好ましく、1.2～0.3が

より好ましい。粒子Bとして、粒子Aよりも小さく、さらに塗布層の厚みと同等である小さい粒子を用いることで、フィルム面感を損なうことなく、耐ブロッキング性を向上させることができる。粒子Bを添加する場合は、塗布層中の固形分濃度として30質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましく、10質量%以下がさらに好ましい。粒子Bの添加濃度を上記上限以下とすることでフィルムの透明性を保持することができる。なお、粒子Bの平均粒子径についても、前記粒子Aのようにフィルム塗布層表面の走査型顕微鏡観察像から塗布層表面に露出している粒子の粒子径を計測することで好適に求めることができる。

[0062] また、本発明の塗布層は上記構成を有するため、良好な耐ブロッキング性を有する。具体的には、後述の方法により測定される塗布層面の静摩擦係数は好ましくは0.9以下であり、より好ましくは0.8以下、さらに好ましくは0.7以下である。また、動摩擦係数は好ましくは0.8以下であり、より好ましくは0.7以下、さらに好ましくは0.6以下である。静摩擦係数及び／もしくは動摩擦係数が上記上限以下であるため、本発明のフィルムは各種成型加工において好適な取扱い性を有す。

[0063] (架橋剤)

耐ブロッキングの点から本発明の塗布層には架橋剤を含むことが好ましい。これにより、塗布層に適度な架橋構造が形成されるため、より好適な膜強度を得ることができる。架橋剤の配合割合は、バインダー樹脂100質量部に対して5～40質量部であることが好ましく、8～25質量部であることがさらに好ましい。上記架橋剤の配合割合がバインダー樹脂100質量部に対して5質量部未満では耐ブロッキング性が低下することがあるので好ましくない。逆に、40質量部を超えると金型に追従するための柔軟性が低下する場合がある。

[0064] 上記架橋剤としては、アルキル化フェノール類、クレゾール類などのホルムアルデヒドとの縮合物のフェノールホルムアルデヒド樹脂；尿素、メラミン、ベンゾグアナミンなどとホルムアルデヒドとの付加物、この付加物と炭

素原子数が1～6のアルコールからなるアルキルエーテル化合物などのアミノ樹脂；多官能性エポキシ化合物；多官能性イソシアネート化合物；ブロックイソシアネート化合物；多官能性アジリジン化合物；オキサゾリン化合物などを用いる。

[0065] フェノールホルムアルデヒド樹脂としては、例えば、アルキル化（メチル、エチル、プロピル、イソプロピルまたはブチル）フェノール、*p*-*tert*-アミルフェノール、4, 4'-*sec*-ブチリデンフェノール、*p*-*tert*-ブチルフェノール、*o*-、*m*-、*p*-クレゾール、*p*-シクロヘキシルフェノール、4, 4'-イソプロピリデンフェノール、*p*-ノニルフェノール、*p*-オクチルフェノール、3-ペンタデシルフェノール、フェノール、フェニル-*o*-クレゾール、*p*-フェニルフェノール、キシレノールなどのフェノール類とホルムアルデヒドとの縮合物を挙げることができる。

[0066] アミノ樹脂としては、例えば、メトキシ化メチロール尿素、メトキシ化メチロールN, N-エチレン尿素、メトキシ化メチロールジシアンジアミド、メトキシ化メチロールメラミン、メトキシ化メチロールベンゾグアナミン、ブトキシ化メチロールメラミン、ブトキシ化メチロールベンゾグアナミンなどが挙げられるが好ましくはメトキシ化メチロールメラミン、ブトキシ化メチロールメラミン、およびメチロール化ベンゾグアナミンなどを挙げることができる。

[0067] 多官能性エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、水素化ビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、オルソフタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、*p*-オキシ安息香酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、コハク酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、セバシン酸ジグリシジルエステル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエ

ーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルおよびポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル類、トリメリット酸トリグリシジルエステル、トリグリシジルのイソシアヌレート、1, 4-ジグリシジルのオキシベンゼン、ジグリシジルのプロピレン尿素、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールトリグリシジルエーテル、グリセロールアルキレンオキサイド付加物のトリグリシジルエーテルなどを挙げることができる。

[0068] 多官能性イソシアネート化合物としては、低分子または高分子の芳香族、脂肪族のジイソシアネート、3価以上のポリイソシアネートを用い得る。ポリイソシアネートとしては、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、およびこれらのイソシアネート化合物の3量体がある。さらに、これらのイソシアネート化合物の過剰量と、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ソルビトール、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの低分子活性水素化合物、またはポリエステルポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリアミド類などの高分子活性水素化合物とを反応させて得られる末端イソシアネート基含有化合物を挙げることができる。

[0069] 本発明の塗布層用塗液中には、本発明の効果を阻害しない範囲において公知の添加剤、例えば酸化防止剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、有機の易滑剤、顔料、染料、有機または無機の粒子、帯電防止剤、核剤等を添加しても良い。

[0070] 塗布層を設ける方法としては、グラビアコート方式、キスコート方式、ディップ方式、スプレーコート方式、カーテンコート方式、エアナイフコート方式、ブレードコート方式、リバースロールコート方式など通常用いられている方法が適用できる。

[0071] 塗布層を塗布する段階としては、フィルムの延伸前に塗布する方法、縦延伸後に塗布する方法、配向処理の終了したフィルム表面に塗布する方法などのいずれの方法も可能であるが中でも、基材ポリエステルフィルムの結晶配向が完了する前に塗布し、その後、少なくとも1方向に延伸した後、ポリエステルフィルムの結晶配向を完了させる、インラインコート法が本発明の効果をより顕著に発現させることができるので好ましい方法である。

[0072] (離型層)

離型層は、モールド樹脂との密着性がなく、また基材であるポリエステルフィルムの変形に追従し、シワや割れを起こさない硬度を必要とする樹脂であり、水溶性ポリエステル、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール共重合体樹脂、紫外線硬化型アクリル系樹脂、紫外線硬化型シリコーン樹脂から選ばれる樹脂である。なかでも、紫外線硬化型シリコーン樹脂は低温で離型層を付加することができるため好適である。離型層の厚みは1～1000nmの範囲が好ましく、特に好ましくは10～500nmの範囲である。離型層の厚みが上記下限以下では、モールド樹脂との離型性が劣る場合がある。厚みが上記上限以上では、成形時に金型形状に十分追従せず、また、モジュール表面にシワが入る場合がある。

[0073] (基材ポリエステルフィルム)

基材となるポリエステルフィルムは、主としてポリエステル樹脂よりなる。基材フィルムを構成するポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、またはこれらの樹脂の構成成分を主成分とする共重合体が好適であり。特に金型追従性の点から共重合ポリエステル、あるいは共重合ポリエステルとホモポリエステルからなるポリエステルフィルムが好ましい。

[0074] モールド工程用離型フィルムとしては、フィルム厚みは薄い方が好ましい。本発明のフィルムの厚みは好ましくは15～80 μ mであり、より好ましくは75 μ m以下、さらに好ましくは60 μ m以下、特に好ましくは50 μ

m以下である。また、フィルムとしての強度の点からフィルム厚みは15 μ m以上、より好ましくは20 μ m以上、さらに好ましくは25 μ m以上である。

[0075] (共重合ポリエステル)

共重合ポリエステルとしては、(a) 芳香族ジカルボン酸成分と、エチレングリコールと、分岐状脂肪族グリコール又は脂環族グリコールを含むグリコール成分から構成される共重合ポリエステル、あるいは(b) テレフタル酸及びイソフタル酸を含む芳香族ジカルボン酸成分と、エチレングリコールを含むグリコール成分から構成される共重合ポリエステルが好適である。また、二軸配向ポリエステルフィルムを構成するポリエステルが、さらにグリコール成分として1, 3-プロパンジオール単位または1, 4-ブタンジオール単位を含むことが成型性を向上させる点から好ましい。本発明に用いられる共重合ポリエステルは、上記(a)の場合は、全グリコール成分に占めるエチレングリコールの割合が20モル%~95モル%になるように共重合成分を添加することが好ましい。なお、前記の全グリコール成分に占めるエチレングリコールの割合の下限としては好ましくは30モル%、より好ましくは40モル%であり、上限としては好ましくは90モル%、より好ましくは80モル%、さらに好ましくは70モル%である。また、本発明に用いられる共重合ポリエステルは、上記(b)の場合は、全芳香族ジカルボン酸成分に占めるテレフタル酸の割合が50モル%~95モル%になるように共重合成分を添加することが好ましい。なお、前記の全芳香族ジカルボン酸成分に占めるテレフタル酸の割合の下限としては好ましくは60モル%、より好ましくは70モル%であり、上限としては好ましくは90モル%である。

[0076] フィルム原料としては、共重合ポリエステル単独、1種類以上のホモポリエステルまたは共重合ポリエステルのブレンド、またはホモポリエステルと共重合ポリエステルの組合せのいずれも可能である。これらの中でも、ブレンド法が融点の低下を抑制する点から好適である。

[0077] 前記の共重合ポリエステルとして、芳香族ジカルボン酸成分と、エチレン

グリコールと、分岐状脂肪族グリコール又は脂環族グリコールを含むグリコール成分から構成される共重合ポリエステルを用いる場合、芳香族ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸又はそれらのエステル形成性誘導体が好適であり、全ジカルボン酸成分に対するテレフタル酸および／またはナフタレンジカルボン酸成分の量は70モル%以上、好ましくは85モル%以上、特に好ましくは95モル%以上、とりわけ好ましくは100モル%である。

[0078] また、分岐状脂肪族グリコールとしては、例えば、ネオペンチルグリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオールなどが例示される。脂環族グリコールとしては、1,4-シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメチロールなどが例示される。

[0079] これらの中でも、ネオペンチルグリコールや1,4-シクロヘキサジメタノールが特に好ましい。さらに、本発明においては、上記のグリコール成分に加えて1,3-プロパンジオールや1,4-ブタンジオールを共重合成分とすることが、より好ましい実施態様である。これらのグリコールを共重合成分として使用することは、前記の特性を付与するために好適であり、さらに、透明性や耐熱性にも優れる。

[0080] また、前記の共重合ポリエステルとして、テレフタル酸及びイソフタル酸を含む芳香族ジカルボン酸成分と、エチレングリコールを含むグリコール成分から構成される共重合ポリエステルを用いる場合、エチレングリコールの量は全グリコール成分に対し70モル%以上、好ましくは85モル%以上、特に好ましくは95モル%以上、とりわけ好ましくは100モル%である。エチレングリコール以外のグリコール成分としては、前記の分岐状脂肪族グリコールや脂環族グリコール、またはジエチレングリコールが好適である。

[0081] 前記共重合ポリエステルを製造する際に用いる触媒としては、例えば、アルカリ土類金属化合物、マンガ化合物、コバルト化合物、アルミニウム化合物、アンチモン化合物、チタン化合物、チタン／ケイ素複合酸化物、ゲルマニウム化合物などが使用できる。これらのなかでも、チタン化合物、アン

チモン化合物、ゲルマニウム化合物、アルミニウム化合物が触媒活性の点から好ましい。

[0082] 前記共重合ポリエステルを製造する際に、熱安定剤としてリン化合物を添加することが好ましい。前記リン化合物としては、例えばリン酸、亜リン酸などが好ましい。

[0083] 前記共重合ポリエステルは、成型性、製膜安定性の点から、固有粘度が 0.50 dl/g 以上であることが好ましく、さらに好ましくは 0.55 dl/g 以上、特に好ましくは 0.60 dl/g 以上である。固有粘度が 0.50 dl/g 未満では、成型性が低下する傾向がある。また、メルトラインに異物除去のためのフィルターを設けた場合、溶融樹脂の押出時における吐出安定性の点から、固有粘度の上限を 1.0 dl/g とすることが好ましい。

[0084] (フィルム原料とするポリエステル系樹脂)

本発明では、フィルム原料として、1種類以上のホモポリエステルまたは共重合ポリエステルを用い、これらをブレンドしてフィルムを製膜することによって、共重合ポリエステルのみを用いた場合と同等の柔軟性を維持しながら透明性と高い融点（耐熱性）を実現することができる。また、高融点のホモポリエステル（例えば、ポリエチレンテレフタレート）のみを用いた場合に対し、高い透明性を維持しながら柔軟性と実用上問題のない融点（耐熱性）を実現することができる。

[0085] また、前記共重合ポリエステルと、ポリエチレンテレフタレート以外のホモポリエステル（例えば、ポリテトラメチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート）を少なくとも1種以上ブレンドして、本発明のポリエステルフィルムの原料として使用することは、成型性の点からもさらに好ましい。

[0086] 本発明では、共重合ポリエステル単独、若しくは1種類以上のホモポリエステルまたは共重合ポリエステルをブレンドしたポリエステル系樹脂をフィルム原料とする。本発明に用いるポリエステル系樹脂は、共重合成分を含むことが好ましい。ここで、共重合成分とは、(a) 芳香族ジカルボン酸成分

と、エチレングリコールと、分岐状脂肪族グリコール又は脂環族グリコールを含むグリコール成分から構成される共重合ポリエステルの場合は、芳香族ジカルボン酸成分とエチレングリコール成分以外の成分のことであり、また、（b）テレフタル酸及びイソフタル酸を含む芳香族ジカルボン酸成分と、エチレングリコールを含むグリコール成分から構成される共重合ポリエステルの場合は、テレフタル酸とエチレングリコール成分以外の成分のことである。これら共重合成分に由来するユニットがフィルム中に5～50質量%含まれることが好ましい。

[0087] 前記のポリエステル系樹脂の融点は、耐熱性及び成型性の点から、180～250℃であることが好ましい。使用するポリマーの種類や組成、さらに製膜条件を前記融点の範囲内に制御することにより、成型性と仕上がり性とのバランスが取れ、高品位の成型品を経済的に生産することができる。ここで、融点とは、いわゆる示差走査熱量測定（DSC）の1次昇温時に検出される融解時の吸熱ピーク温度のことである。該融点は、示差走査熱量分析装置（セイコーインスツルメンツ株式会社製、DSC6200）を使用して、昇温速度20℃/分で測定して求めた。融点の下限値は、190℃がよりに好ましく、200℃がさらに好ましく、210℃以上が特に好ましい。融点が180℃未満であると、耐熱性が悪化する傾向がある。そのため、成型時や成型品の使用時に高温にさらされた際に、問題となる場合がある。

[0088] 前記融点の上限値は、耐熱性の点からは高いほうが良いが、ポリエチレンテレフタレート単位を主体とした場合、融点が250℃を超えるフィルムでは、成型性が悪化する傾向がある。また、透明性も悪化する傾向がある。さらに、高度な成型性や透明性を得るためには、融点の上限を250℃に制御することが好ましい。

[0089] 本発明のポリエステル系樹脂フィルムは、二軸延伸フィルムであることが好ましい。本発明においては、二軸延伸による分子配向により、未延伸シートの欠点である耐溶剤性や寸法安定性が改善される。すなわち、未延伸シートの成型性の良さを維持しつつ、未延伸シートの欠点である耐溶剤性や耐熱

性を改善することができる。

[0090] また、本発明の好ましい実施態様として、良好な透明性と安定な作業性（特に表面摩擦特性）を得るためには、多層構成を有するフィルムであって表面層にのみ微粒子を含有するポリエステル層を用いることもできる。このような基材フィルムとしては、中心層（b層）の両面に不活性粒子を含有する表面層（a層）が共押出法により積層されてなる多層構成（a／b／a）を有するポリエステルフィルムを用いることが好ましい。表裏の表面層を構成する層は、同種であっても、異種であっても良いが、基材フィルムの平面性を保持する為には、表裏の表面層のポリエステル樹脂は同構成とすることが望ましい。

[0091] （製造方法）

本発明の成型用ポリエステルフィルムは、逐次二軸延伸もしくは同時二軸延伸により得られた二軸配向積層ポリエステルが望ましい。以下、最も好んで用いられる逐次二軸延伸方法について説明する。

[0092] まず、原料のペレットを十分に真空乾燥する。次に押出機を用いて融点以上の温度で溶融し、ダイスから共押出し法によりポリエステルシートを層状に押出し、回転式冷却ロールに密着固化させて未延伸ポリエステルフィルムを得る。回転式冷却ロールへ密着させる方法として、公知の静電密着法、エアナイフ法、エアーチャンバー法等を用いることができる。また、必要に応じて、回転式冷却ロールの反対面から空気を吹付けて冷却してもかまわない。未延伸ポリエステルフィルムをロール方式の縦延伸機に導き、80～125℃に加熱した後、ロールの周速差により縦方向に2.5～5.0倍延伸して一軸延伸フィルムを得る。縦延伸は一段階で実施しても、多段階に分けて実施してもかまわない。

[0093] その後、一軸延伸ポリエステルフィルムをグリップ方式の横延伸機に導き、80～180℃に加熱した後、横方向に2.5～5.0倍延伸し、次いで、200～240℃で熱固定処理した後、必要に応じて縦方向および／または横方向に1～10％緩和処理し、次いで、フィルムワインダーで巻き取っ

て二軸延伸ポリエステルフィルムを得る。

[0094] (モールドイング)

本発明のモールド工程用離型ポリエステルフィルムは、半導体チップ等の電子素子の樹脂モールドイング工程において、従来の離型ポリエステルフィルムと同様に使用することができる。すなわち、成型金型内の所定位置に、モールドすべき半導体チップなどの電子素子と、本発明の離型ポリエステルフィルムを離型層面が電子素子側になるように設置し、型締め後、真空吸引して当該離型ポリエステルフィルムを金型面に吸着せしめ、電子素子と金型面を被覆しているモールド工程用離型ポリエステルフィルムとの間にモールド樹脂をトランスファー成型すればよい。成型する方法は特に限定されないが、真空成型、圧空成型、金型成型などにより成型することができる。

実施例

[0095] 次に本発明の実施例および比較例を示す。まず本発明に用いる測定・評価方法を以下に示す。

[0096] (1) ガラス転移点 (T_{ig})

塗布層のガラス転移点 (T_{ig}) の測定はフィルムから塗布層のみを削りとり、試料とした。

測定は J I S K 7 1 2 1 に準拠し、示差走査熱量計 (セイコーインスツルメンツ株式会社製、D S C 6 2 0 0) を使用して、D S C 曲線からガラス転移開始温度 (T_{ig}) を求めた。

測定条件

- (a) 測定温度範囲 : 0 ~ 2 0 0 °C
- (b) 昇温速度 : 2 0 °C / m i n
- (c) 窒素ガスフロー有り

[0097] (2) 固有粘度

チップサンプル 0. 1 g を精秤し、2 5 m l のフェノール／テトラクロロエタン = 6 / 4 (質量比) の混合溶媒に溶解し、オストワルド粘度計を用いて 3 0 °C で測定した。なお、測定は 3 回行い、その平均値を求めた。

[0098] (3) ヘイズ

J I S - K 7 1 0 5 に準拠し、積分球式光線透過率測定装置（日本電色工業社製）を用いて評価した。

[0099] (4) 塗布層の厚み

フィルム断面をフィルム面に対し直角にミクロトームで切断し、透過型電子顕微鏡（TEM）でフィルムの断面写真を撮り、その写真上で樹脂成分の厚みを計測する。同様の計測を場所を変えて10回行い、その計測値の平均を樹脂成分の厚み（ μm ）とした。

[0100] (5) ウェーブスキャン法による外観性

得られた約100m長さのフィルムについてフィルムロール状に巻き取り、室温で約12時間静置した後、フィルムを切り出し、塗布層面と反対面に黒色シート（GAボードFSブラック26）を敷き、フィルムの塗布層面をウェーブスキャン（BYK Gardner社製）を用いて測定した。表示される波長0.1-0.3mm領域の反射強度 W_a の値で評価した。波長0.1-0.3mm領域の反射強度 W_a は表面粗度の振幅の指標であり、フィルム表面のオレンジピールのような微細な凹凸形状による振幅を評価することができる。この値が小さいほど表面の平滑性が高いことを示す。

[0101] (6) 粒子Aの粒度分布

粒度分布値は日立製作所製のS3500走査型電子顕微鏡（倍率800倍）による写真法で塗布層表面に露出する粒子を測定し、等価球に換算した。粒度分布は約500個の粒子の粒径を測定し、小粒子側から体積を積算した。総体積に対し、積算割合が25%時の粒径を d_{25} とし、積算割合が75%時の粒径を d_{75} としてその比（ d_{75}/d_{25} ）の値で粒度分布のシャープさを示した。この値が1に近いほどシャープである。なお、粒子Bが共存する場合は、粒子径が大きい粒子集団を母集団として上記方法により計測した。

[0102] (7) 粒子の平均粒径

粒子の平均粒径は上記の粒度分布と同様の方法で求め、総体積に対し、積

算割合が50%時の粒径 d_{50} として表した。なお、粒子Bが共存する場合は、粒子径が大きい粒子集団を母集団と粒子径が小さい母集団に分け、粒子径が大きい粒子の粒子径を粒子A、小さいほうの粒子径を粒子Bとして上記方法により計測した。

[0103] (8) 摩擦評価 ($\mu_s \cdot \mu_d$)

得られたフィルムから8 cm×5 cmの面積の試料フィルムを切り出した。これを大きさ6 cm×5 cmの底面を有する重さ4.4 kgの金属製直方体底面に塗布層面が内側になるように固定した。この時、試料フィルムの5 cm幅方向と金属直方体の5 cm幅方向を合わせ、試料フィルムの長手方向の一辺を折り曲げ、金属直方体の側面に粘着テープで固定した。

次いで、同じフィルムから20 cm×10 cmの面積の試料フィルムを切り出し、平らな金属板に塗布層面を上にして長手方向端部を粘着テープで固定した。この上に試料フィルムを貼り付けた金属製直方体の測定面を接するように置き、引張りスピード200 mm/分、23℃、65%RH条件下で静摩擦係数(μ_s)および動摩擦係数(μ_d)を測定した。測定には東洋BALLDWIN社製、RTM-100を用い、静摩擦係数(μ_s)および動摩擦係数(μ_d)はJIS K7125に準拠して算出した。

[0104] (9) 空気抜け指数

図1に示すように、台盤1の上にフィルム4を反塗布層面を上にして載せる。次いで、フィルム押え2をフィルム4の上から載せ、固定することによって張力を与えながらフィルム4を固定する。次いで、フィルム押え2の上に、フィルム5を塗布層面を下にして載せる。次いでフィルム5の上にフィルム押え8を載せ、更にネジ3を用いてフィルム押え8, 2および台盤1を固定する。次に、フィルム押え2に設けられた空洞2aと真空ポンプ6とを、フィルム押え2に設けられた細孔2cおよびパイプ7を介して接続する。そして、真空ポンプ6を駆動すると、フィルム5には、空洞2aに吸い付けられることによって張力が加わる。また、同時にフィルム4とフィルム5の重なり合った面もフィルム押え2に円周状に設けられた細孔2dを介して減

圧され、フィルム4とフィルム5はその重なり合った面において、外周部から密着し始める。密着する様子は、重なり合った面の上部から干渉縞を観察することによって容易に知ることができる。そして、フィルム4とフィルム5の重合面の外周部に干渉縞が生じてから重なり合った面の前面に干渉縞が拡がり、その動きが止まるまでの時間（秒）を測定し、この時間（秒）をもって空気抜け指数とする。なお、測定は2枚のフィルムを取り替えて5回繰り返し行い、その平均値を空気抜け指数として算出する。空気抜け指数の値が小さいほど、つまり時間（秒）が短いほどフィルムの巻き特性は良好となる。

下記の基準で巻き性を評価した。

◎：空気抜け指数50秒未満

○：空気抜け指数50秒以上200秒以下

△：空気抜け指数200秒超350秒以下

×：空気抜け指数350秒超

[0105] (10) 成型性

フィルムを、100～140℃に加熱した熱板で4秒間接触加熱後、金型温度30～70℃、保圧時間5秒にてプレス成型を行った。金型の形状はカップ型で、開口部は直径が50mmであり、底面部は直径が40mmで、深さが40mmであり、全てのコーナーは直径0.5mmの湾曲をつけたものを用いた。得られた成型品を下記基準により評価した。

○：角立ちがよく、シワや外観欠点がない。

△：シワが一部で認められる。

×：シワが全面に認められる、あるいは、成型品に破れが認められる。

[0106] (11) 塗布層粒子の滑落

塗布層面に接する金型の方向を一定にしたまま、(10)による成型を200回連続で行った。金型表面に粒子の滑落による汚れが認められるものを×、わずかに認められるものを△、認められないものを○と判定した。

[0107] 比較例1

(疎水性重合ポリエステル樹脂の調製)

攪拌機、温度計および部分還流式冷却器を具備したステンレス製オートクレーブに、ジメチルテレフタレート218質量部、ジメチルイソフタレート194質量部、エチレングリコール488質量部、ネオペンチルグリコール200質量部およびテトラ-N-ブチルチタン0.5質量部を仕込み、160℃から220℃まで4時間かけてエステル交換反応を行った。次いで、フマル酸13質量部およびセバシン酸51質量部を加え、200℃から220℃まで1時間かけて昇温し、エステル化反応を行った。次いで、255℃まで昇温し、反応系を徐々に減圧した後、0.22mmHgの減圧下で1時間30分反応させ、疎水性共重合ポリエステル樹脂を得た。得られた疎水性共重合ポリエステルは、淡黄色透明であった。

[0108] (水分散したポリエステル系グラフト共重合体の調製)

攪拌機、温度計、還流装置と定量滴下装置を備えた反応器に、疎水性共重合ポリエステル75質量部、メチルエチルケトン56質量部およびイソプロピルアルコール19質量部を入れ、65℃で加熱、攪拌し樹脂を溶解した。樹脂が完溶した後、無水マレイン酸15質量部をポリエステル溶液に添加した。次いで、スチレン10質量部およびアゾビスジメチルバレロニトリル1.5質量部を12質量部のメチルエチルケトンに溶解した溶液を0.1ml/分でポリエステル溶液中に滴下し、さらに2時間攪拌を続けた。反応溶液から分析用のサンプリングを行った後、メタノールを5質量部添加した。次いで、イオン交換水300質量部とトリエチルアミン15質量部を反応溶液に加え、1時間半攪拌した。その後、反応器内温を100℃に上げメチルエチルケトン、イソプロピルアルコール、過剰のトリエチルアミンを蒸留により留去し、水分散したポリエステル系グラフト共重合体を得た。得られたポリエステル系グラフト共重合体は、淡黄色透明で、ガラス転移点は40℃であった。この樹脂をポリエステル系グラフト共重合体(a1)とした。

[0109] (ポリカーボネート系ウレタン樹脂の合成)

還流冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌機を備えた4つ口フラスコ中に、

ポリイソシアネートとして、1, 3-シクロヘキサビス（メチルイソシアネート）73.0質量部と、数平均分子量2000のポリヘキサジオールカーボネート112.7質量部と、ネオペンチルグリコール11.7質量部と、ジメチロールプロピオン酸12.6質量部と、有機溶媒として、アセトニトリル60質量部、N-メチルピロリドン30質量部とを仕込み、窒素雰囲気下で、反応液温度を75～78℃に調整して、反応触媒としてオクチル酸第1錫を0.06質量部加え、7時間で反応率99%以上まで反応させた。次いで、これを30℃まで冷却し、イソシアネート基末端プレポリマーを得た。次に、高速攪拌可能なホモディスパーを備えた反応容器に、水450gを添加して、25℃に調整して、2000min⁻¹で攪拌混合しながら、イソシアネート基末端プレポリマーを添加して水分散した。その後、減圧下で、アセトニトリルおよび水の一部を除去することにより、固形分35%の水分散性ポリカーボネート系ウレタン樹脂の水分散液（b1）を調製した。ガラス転移点（T_g）は86℃であった。

[0110] （塗布液Aの調製）

上記で得られたポリエステル系グラフト共重合体（a1）、水分散性ポリカーボネート系ウレタン樹脂（b1）の固形分の割合がポリエステル系グラフト共重合体/ポリウレタン樹脂（質量比）＝95/5であり、且つ、ポリエステル系グラフト共重合体とポリウレタン樹脂の合計量100質量部に対してブロックイソシアネート化合物（三井化学ポリウレタン社製、タケネート（登録商標）WB-920；以下同じ）が20質量部になるように混合し、全樹脂固形分濃度が2.8質量%、粒子として平均粒径0.04μmのポリメタクリル酸メチル粒子（日本触媒社製、エポスター（登録商標）MX020W）を全樹脂に対し1.0質量%含有するように、水／イソプルピルアルコールの混合溶媒（＝65／35；質量比）で希釈して水系塗布剤とした。

[0111] （フィルム原料の製造）

芳香族ジカルボン酸成分としてテレフタル酸単位100モル%、ジオール成分としてエチレングリコール単位40モル%及びネオペンチルグリコール

単位 60 モル%を構成成分とする、固有粘度が 0.69 dl/g の共重合ポリエステルチップ (A) と、固有粘度が 0.69 dl/g のポリエチレンテレフタレートチップ (B) をそれぞれ乾燥させた。さらに、チップ (A) とチップ (B) を 25 : 75 の質量比となるように混合した。

[0112] (フィルムの製造)

次いで、これらのチップ混合物を押出し機により T ダイのスリットから 270°C で熔融押出し、表面温度 40°C のチルロール上で急冷固化させ、同時に静電印加法を用いてチルロールに密着させながら無定形の未延伸シートを得た。

[0113] 得られた未延伸シートを加熱ロールと冷却ロールの間で縦方向に 90°C で 3.3 倍に延伸した。

[0114] 続いて、得られた一軸延伸フィルムに上記に示す水系塗布液 A をロールコート法でフィルムの片面に塗布し、 130°C で 3 秒間乾燥し水分を除去した。

[0115] その後、連続的に端部をクリップで把持しながらテンターに導き、 100°C の設定で加熱して 3.8 倍に横延伸し、幅固定しながら 230°C で 5 秒間の熱処理を施し、更に 205°C で幅方向に 5% 緩和させることにより、フィルム厚みが $25 \mu\text{m}$ で塗布層の塗布厚みが $0.05 \mu\text{m}$ のポリエステルフィルムを得た。

[0116] 次に紫外線カチオン硬化型シリコーンレジン (東芝シリコーン社製、UV 9315) を溶剤 (ノルマルヘキサン) 中に樹脂固形分濃度が 2 質量%となるように分散し、シリコーンレジン 100 質量部に対し、1 質量部のビス (アルキルフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートを硬化触媒として添加し、シリコーン樹脂を含む塗布液を作製した。上記ポリエステルフィルムの反塗布層面に、ワイヤーバーにて、上記シリコーン樹脂を含む塗布液をフィルムの片面に塗布し、 $100^\circ\text{C} \times 30$ 秒で乾燥後、紫外線照射装置で紫外線照射 (300 mJ/cm^2) し、離型ポリエステルフィルム (離型層の乾燥後の厚み 100 nm) を作製した。

[0117] 得られた離型ポリエステルフィルムの評価結果を表1に示す。

[0118] (塗布液Bの調製)

上記で得られたポリエステル系グラフト共重合体(a1)、水分散性ポリカーボネート系ウレタン樹脂(b1)の固形分の割合がポリエステル系グラフト共重合体/ポリウレタン樹脂(質量比) = 95/5であり、且つ、ポリエステル系グラフト共重合体とポリウレタン樹脂の合計量100質量部に対してブロックイソシアネート化合物が20質量部になるように混合し、全樹脂固形分濃度が2.8質量%、粒子として平均粒径0.06 μm のシリカ粒子(日産化学工業社製、スノーテックス(登録商標)XL)を全樹脂に対して1.0質量%含有するように、水/イソプルピルアルコールの混合溶媒(= 65/35; 質量比)で希釈して水系塗布剤とした。

[0119] 比較例2

比較例1において、塗布液Aを塗布液Bに代えたこと以外は比較例1と同様にして、フィルム厚みが25 μm で塗布層の塗布厚みが0.05 μm の離型ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性と評価結果を表1に示す。

[0120] (塗布液Cの調製)

上記で得られたポリエステル系グラフト共重合体(a1)、水分散性ポリカーボネート系ウレタン樹脂(b1)の固形分の割合がポリエステル系グラフト共重合体/ポリウレタン樹脂(質量比) = 95/5であり、且つ、ポリエステル系グラフト共重合体とポリウレタン樹脂の合計量100質量部に対してブロックイソシアネート化合物が20質量部になるように混合し、全樹脂固形分濃度が2.8質量%および平均粒径0.13 μm のシリカ粒子(日産化学工業社製、スノーテックス(登録商標)ZL)を全樹脂に対して1.0質量%、平均粒径0.06 μm のシリカ粒子を全樹脂に対して7.3質量%含有するように、水/イソプルピルアルコールの混合溶媒(= 65/35; 質量比)で希釈して水系塗布剤とした。

[0121] 実施例1

比較例 1 において塗布液 A を塗布液 C に代えたこと以外は比較例 1 と同様にして、フィルム厚みが $25\ \mu\text{m}$ で塗布層の塗布厚みが $0.05\ \mu\text{m}$ の離型ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性と評価結果を表 1 に示す。

[0122] (塗布液 D の調製)

上記で得られたポリエステル系グラフト共重合体 (a 1)、水分散性ポリカーボネート系ウレタン樹脂 (b 1) の固形分の割合がポリエステル系グラフト共重合体/ポリウレタン樹脂 (質量比) = $95/5$ であり、且つ、ポリエステル系グラフト共重合体とポリウレタン樹脂の合計量 100 質量部に対してブロックイソシアネート化合物が 20 質量部になるように混合し、全樹脂固形分濃度が 2.8 質量% および平均粒径 $0.83\ \mu\text{m}$ のスチレン・ジビニルベンゼン架橋粒子 (JSR 社製、SX8743-08) を全樹脂に対して 0.02 質量%、平均粒径 $0.06\ \mu\text{m}$ のシリカ粒子を全樹脂に対して 7.3 質量% 含有するように、水/イソプルピルアルコールの混合溶媒 (= $65/35$; 質量比) で希釈して水系塗布剤とした。

[0123] 実施例 2

比較例 1 において、塗布液 A を塗布液 D に代えたこと以外は比較例 1 と同様にして、フィルム厚みが $25\ \mu\text{m}$ で塗布層の塗布厚みが $0.05\ \mu\text{m}$ の離型ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性と評価結果を表 1 に示す。

[0124] (塗布液 E の調製)

上記で得られたポリエステル系グラフト共重合体 (a 1)、水分散性ポリカーボネート系ウレタン樹脂 (b 1) の固形分の割合がポリエステル系グラフト共重合体/ポリウレタン樹脂 (質量比) = $95/5$ であり、且つ、ポリエステル系グラフト共重合体とポリウレタン樹脂の合計量 100 質量部に対してブロックイソシアネート化合物が 20 質量部になるように混合し、全樹脂固形分濃度が 2.8 質量% および平均粒径 $0.83\ \mu\text{m}$ のスチレン・ジビニルベンゼン架橋粒子を全樹脂に対して 0.05 質量%、平均粒径 $0.06\ \mu\text{m}$

mのシリカ粒子を全樹脂に対して7.3質量%含有するように、水／イソプルピルアルコールの混合溶媒（＝65／35；質量比）で希釈して水系塗布剤とした。

[0125] 実施例3

比較例1において、塗布液Aを塗布液Eに代えたこと以外は比較例1と同様にして、フィルム厚みが25 μ mで塗布層の塗布厚みが0.05 μ mの離型ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性と評価結果を表1に示す。

[0126] （塗布液Fの調製）

上記で得られたポリエステル系グラフト共重合体（a1）、水分散性ポリカーボネート系ウレタン樹脂（b1）の固形分の割合がポリエステル系グラフト共重合体/ポリウレタン樹脂（質量比）＝95/5であり、且つ、ポリエステル系グラフト共重合体とポリウレタン樹脂の合計量100質量部に対してブロックイソシアネート化合物が20質量部になるように混合し、全樹脂固形分濃度が0.56質量%および平均粒径0.83 μ mのスチレン・ジビニルベンゼン架橋粒子を全樹脂に対して1.0質量%、平均粒径0.06 μ mのシリカ粒子を全樹脂に対して7.3質量%含有するように、水／イソプルピルアルコールの混合溶媒（＝65／35；質量比）で希釈して水系塗布剤とした。

[0127] 実施例4

比較例1において、塗布液Aを塗布液Fに代えたこと以外は比較例1と同様にして、フィルム厚みが25 μ mで塗布層の塗布厚みが0.01 μ mの離型ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性と評価結果を表1に示す。

実施例4で得られた離型ポリエステルフィルムをモールド工程離型フィルムとして用い、半導体ベアチップの樹脂モールドを行った。175℃環境下のトランスファーモールドの下金型に長さ150mm、幅100mm、高さ10mmの半導体チップ基板をセットし、実施例4で得られた離型ポリエス

テルフィルムを塗布層面が金型面になるように金型に真空吸着後、上下金型を閉め、半導体モールド用エポキシ樹脂を用いて、トランスファーモールドを行った。成型時間は90秒とした。得られた半導体パッケージは角立ちも良好で、外観に問題は認められなかった。

[0128] (塗布液Gの調製)

上記で得られたポリエステル系グラフト共重合体(a1)、水分散性ポリカーボネート系ウレタン樹脂(b1)の固形分の割合がポリエステル系グラフト共重合体/ポリウレタン樹脂(質量比) = 95/5であり、且つ、ポリエステル系グラフト共重合体とポリウレタン樹脂の合計量100質量部に対してブロックイソシアネート化合物が20質量部になるように混合し、全樹脂固形分濃度が1.12質量%および平均粒径0.83 μm のスチレン・ジビニルベンゼン架橋粒子を全樹脂に対して1.0質量%、平均粒径0.06 μm のシリカ粒子を全樹脂に対して7.3質量%含有するように、水/イソプルピルアルコールの混合溶媒(=65/35; 質量比)で希釈して水系塗布剤とした。

[0129] 実施例5

比較例1において、塗布液Aを塗布液Gに代えたこと以外は比較例1と同様にして、フィルム厚みが25 μm で塗布層の塗布厚みが0.02 μm の離型ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性と評価結果を表1に示す。

[0130] (塗布液Hの調製)

上記で得られたポリエステル系グラフト共重合体(a1)、水分散性ポリカーボネート系ウレタン樹脂(b1)の固形分の割合がポリエステル系グラフト共重合体/ポリウレタン樹脂(質量比) = 95/5であり、且つ、ポリエステル系グラフト共重合体とポリウレタン樹脂の合計量100質量部に対してブロックイソシアネート化合物が20質量部になるように混合し、全樹脂固形分濃度が2.8質量%および平均粒径0.83 μm のスチレン・ジビニルベンゼン架橋粒子を全樹脂に対して1.0質量%、平均粒径0.06 μm

のシリカ粒子を全樹脂に対して 7.3 質量%含有するように、水／イソプルピルアルコールの混合溶媒（＝ 65／35；質量比）で希釈して水系塗布剤とした。

[0131] 実施例 6

比較例 1 において、塗布液 A を塗布液 H に代えたこと以外は比較例 1 と同様に、フィルム厚みが 25 μm で塗布層の塗布厚みが 0.05 μm の離型ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性と評価結果を表 1 に示す。

[0132] （塗布液 I の調製）

上記で得られたポリエステル系グラフト共重合体（a 1）、水分散性ポリカーボネート系ウレタン樹脂（b 1）の固形分の割合がポリエステル系グラフト共重合体/ポリウレタン樹脂（質量比）＝ 95/5 であり、且つ、ポリエステル系グラフト共重合体とポリウレタン樹脂の合計量 100 質量部に対してブロックイソシアネート化合物が 20 質量部になるように混合し、全樹脂固形分濃度が 5.04 質量%および平均粒径 0.83 μm のスチレン・ジビニルベンゼン架橋粒子を全樹脂に対して 1.0 質量%、平均粒径 0.06 μm のシリカ粒子を全樹脂に対して 7.3 質量%含有するように、水／イソプルピルアルコールの混合溶媒（＝ 65／35；質量比）で希釈して水系塗布剤とした。

[0133] 実施例 7

比較例 1 において、塗布液 A を塗布液 I に代えたこと以外は比較例 1 と同様に、フィルム厚みが 25 μm で塗布層の塗布厚みが 0.09 μm の離型ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性と評価結果を表 1 に示す。

[0134] （塗布液 J の調製）

上記で得られたポリエステル系グラフト共重合体（a 1）、水分散性ポリカーボネート系ウレタン樹脂（b 1）の固形分の割合がポリエステル系グラフト共重合体/ポリウレタン樹脂（質量比）＝ 95/5 であり、且つ、ポリエ

ステル系グラフト共重合体とポリウレタン樹脂の合計量 100 質量部に対してブロックイソシアネート化合物が 20 質量部になるように混合し、全樹脂固形分濃度が 5.60 質量%および平均粒径 0.83 μm のスチレン・ジビニルベンゼン架橋粒子を全樹脂に対して 1.0 質量%、平均粒径 0.06 μm のシリカ粒子を全樹脂に対して 7.3 質量%含有するように、水／イソプルピルアルコールの混合溶媒（＝65／35；質量比）で希釈して水系塗布剤とした。

[0135] 実施例 8

比較例 1 において、塗布液 A を塗布液 J に代えたこと以外は比較例 1 と同様に、フィルム厚みが 25 μm で塗布層の塗布厚みが 0.10 μm の離型ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性と評価結果を表 1 に示す。

[0136] （塗布液 K の調製）

上記で得られたポリエステル系グラフト共重合体（a 1）、水分散性ポリカーボネート系ウレタン樹脂（b 1）の固形分の割合がポリエステル系グラフト共重合体/ポリウレタン樹脂（質量比）＝95/5であり、且つ、ポリエステル系グラフト共重合体とポリウレタン樹脂の合計量 100 質量部に対してブロックイソシアネート化合物が 20 質量部になるように混合し、全樹脂固形分濃度が 2.8 質量%および平均粒径 0.83 μm のスチレン・ジビニルベンゼン架橋粒子を全樹脂に対して 3.0 質量%、平均粒径 0.06 μm のシリカ粒子を全樹脂に対して 7.3 質量%含有するように、水／イソプルピルアルコールの混合溶媒（＝65／35；質量比）で希釈して水系塗布剤とした。

[0137] 実施例 9

比較例 1 において、塗布液 A を塗布液 K に代えたこと以外は比較例 1 と同様に、フィルム厚みが 25 μm で塗布層の塗布厚みが 0.05 μm の離型ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性と評価結果を表 1 に示す。

[0138] (塗布液Lの調製)

上記で得られたポリエステル系グラフト共重合体 (a 1)、水分散性ポリカーボネート系ウレタン樹脂 (b 1) の固形分の割合がポリエステル系グラフト共重合体/ポリウレタン樹脂 (質量比) = 95/5 であり、且つ、ポリエステル系グラフト共重合体とポリウレタン樹脂の合計量 100 質量部に対してブロックイソシアネート化合物が 20 質量部になるように混合し、全樹脂固形分濃度が 2.8 質量% および平均粒径 0.83 μm のスチレン・ジビニルベンゼン架橋粒子を全樹脂に対して 5.0 質量%、平均粒径 0.06 μm のシリカ粒子を全樹脂に対して 7.3 質量% 含有するように、水/イソプルピルアルコールの混合溶媒 (= 65/35 ; 質量比) で希釈して水系塗布剤とした。

[0139] 実施例 10

比較例 1 において、塗布液 A を塗布液 K に代えたこと以外は比較例 1 と同様にして、フィルム厚みが 25 μm で塗布層の塗布厚みが 0.05 μm の離型ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性と評価結果を表 1 に示す。

[0140] (塗布液Mの調製)

上記で得られたポリエステル系グラフト共重合体 (a 1)、水分散性ポリカーボネート系ウレタン樹脂 (b 1) の固形分の割合がポリエステル系グラフト共重合体/ポリウレタン樹脂 (質量比) = 95/5 であり、且つ、ポリエステル系グラフト共重合体とポリウレタン樹脂の合計量 100 質量部に対してブロックイソシアネート化合物が 20 質量部になるように混合し、全樹脂固形分濃度が 2.8 質量% および平均粒径 0.47 μm のスチレン・ジビニルベンゼン架橋粒子 (JSR 社製、SX8743-05) を全樹脂に対して 1.0 質量%、平均粒径 0.06 μm のシリカ粒子を全樹脂に対して 7.3 質量% 含有するように、水/イソプルピルアルコールの混合溶媒 (= 65/35 ; 質量比) で希釈して水系塗布剤とした。

[0141] 実施例 11

比較例 1 において、塗布液 A を塗布液 M に代えたこと以外は比較例 1 と同様に、フィルム厚みが $25\ \mu\text{m}$ で塗布層の塗布厚みが $0.05\ \mu\text{m}$ の離型ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性と評価結果を表 1 に示す。

[0142] 実施例 1 2

比較例 1 において、塗布液 A を塗布液 M に代えたこと以外は比較例 1 と同様に、製膜後のフィルム厚みが $75\ \mu\text{m}$ で塗布層の塗布厚みが $0.05\ \mu\text{m}$ の離型ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性と評価結果を表 1 に示す。

[0143] 実施例 1 3

比較例 1 において、塗布液 A を塗布液 M に代えたこと以外は比較例 1 と同様に、製膜後のフィルム厚みが $20\ \mu\text{m}$ で塗布層の塗布厚みが $0.05\ \mu\text{m}$ の離型ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性と評価結果を表 1 に示す。

[0144] (塗布液 N の調製)

上記で得られたポリエステル系グラフト共重合体 (a 1)、水分散性ポリカーボネート系ウレタン樹脂 (b 1) の固形分の割合がポリエステル系グラフト共重合体/ポリウレタン樹脂 (質量比) = $95/5$ であり、且つ、ポリエステル系グラフト共重合体とポリウレタン樹脂の合計量 100 質量部に対してブロックイソシアネート化合物が 20 質量部になるように混合し、全樹脂固形分濃度が 2.8 質量% および平均粒径 $1.12\ \mu\text{m}$ のシリカ粒子 (日本触媒社製、シーホスター (登録商標) KE-P100) を全樹脂に対して 1.7 質量%、平均粒径 $0.06\ \mu\text{m}$ のシリカ粒子を全樹脂に対して 7.3 質量% 含有するように、水/イソプルピルアルコールの混合溶媒 (= $65/35$; 質量比) で希釈して水系塗布剤とした。

[0145] 実施例 1 4

比較例 1 において、塗布液 A を塗布液 N に代えたこと以外は比較例 1 と同様に、フィルム厚みが $25\ \mu\text{m}$ で塗布層の塗布厚みが $0.05\ \mu\text{m}$ の離

型ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性和評価結果を表 1 に示す。

[0146] (塗布液 O の調製)

上記で得られたポリエステル系グラフト共重合体 (a 1)、水分散性ポリカーボネート系ウレタン樹脂 (b 1) の固形分の割合がポリエステル系グラフト共重合体/ポリウレタン樹脂 (質量比) = 95/5 であり、且つ、ポリエステル系グラフト共重合体とポリウレタン樹脂の合計量 100 質量部に対してブロックイソシアネート化合物が 20 質量部になるように混合し、全樹脂固形分濃度が 2.8 質量% および平均粒径 1.86 μm のベンゾグアナミン・ホルムアルデヒド架橋粒子 (日本触媒社製、エポスター (登録商標) MS) を全樹脂に対して 1.0 質量%、平均粒径 0.06 μm のシリカ粒子を全樹脂に対して 7.3 質量% 含有するように、水/イソプルピルアルコールの混合溶媒 (= 65/35; 質量比) で希釈して水系塗布剤とした。

[0147] 比較例 3

比較例 1 において、塗布液 A を塗布液 O に代えたこと以外は比較例 1 と同様にして、フィルム厚みが 25 μm で塗布層の塗布厚みが 0.05 μm の離型ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性和評価結果を表 1 に示す。

[0148] (塗布液 P の調製)

上記で得られたポリエステル系グラフト共重合体 (a 1)、水分散性ポリカーボネート系ウレタン樹脂 (b 1) の固形分の割合がポリエステル系グラフト共重合体/ポリウレタン樹脂 (質量比) = 95/5 であり、且つ、ポリエステル系グラフト共重合体とポリウレタン樹脂の合計量 100 質量部に対してブロックイソシアネート化合物が 20 質量部になるように混合し、全樹脂固形分濃度が 2.8 質量% および平均粒径 0.9 μm のメラミン・ホルムアルデヒド架橋粒子 (日本触媒社製、エポスター (登録商標) S6) を全樹脂に対して 1.0 質量%、平均粒径 0.06 μm のシリカ粒子を全樹脂に対して 7.3 質量% 含有するように、水/イソプルピルアルコールの混合溶媒 (

= 65 / 35 ; 質量比) で希釈して水系塗布剤とした。

[0149] 実施例 15

比較例 1 において、塗布液 A を塗布液 P に代えたこと以外は比較例 1 と同様に、フィルム厚みが $25\ \mu\text{m}$ で塗布層の塗布厚みが $0.05\ \mu\text{m}$ の離型ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性と評価結果を表 1 に示す。

[0150] (塗布液 Q の調製)

上記で得られたポリエステル系グラフト共重合体 (a 1)、水分散性ポリカーボネート系ウレタン樹脂 (b 1) の固形分の割合がポリエステル系グラフト共重合体/ポリウレタン樹脂 (質量比) = 95/5 であり、且つ、ポリエステル系グラフト共重合体とポリウレタン樹脂の合計量 100 質量部に対してブロックイソシアネート化合物が 20 質量部になるように混合し、全樹脂固形分濃度が 2.8 質量% および平均粒径 $1.58\ \mu\text{m}$ のシリカ粒子 (日本触媒社製、シーホスター (登録商標) KE-P150) を全樹脂に対して 1.0 質量%、平均粒径 $0.06\ \mu\text{m}$ のシリカ粒子を全樹脂に対して 7.3 質量% 含有するように、水/イソプルピルアルコールの混合溶媒 (= 65 / 35 ; 質量比) で希釈して水系塗布剤とした。

[0151] 比較例 4

比較例 1 において、塗布液 A を塗布液 Q に代えたこと以外は比較例 1 と同様に、フィルム厚みが $25\ \mu\text{m}$ で塗布層の塗布厚みが $0.05\ \mu\text{m}$ の離型ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性と評価結果を表 1 に示す。

[0152] (塗布液 R の調製)

上記で得られたポリエステル系グラフト共重合体 (a 1)、水分散性ポリカーボネート系ウレタン樹脂 (b 1) の固形分の割合がポリエステル系グラフト共重合体/ポリウレタン樹脂 (質量比) = 80/20 であり、且つ、ポリエステル系グラフト共重合体とポリウレタン樹脂の合計量 100 質量部に対してブロックイソシアネート化合物が 20 質量部になるように混合し、全樹

脂固形分濃度が2.8質量%および平均粒径0.83 μm のスチレン・ジビニルベンゼン架橋粒子を全樹脂に対して1.0質量%、平均粒径0.06 μm のシリカ粒子を全樹脂に対して7.3質量%含有するように、水／イソプルピルアルコールの混合溶媒（＝65／35；質量比）で希釈して水系塗布剤とした。

[0153] 実施例 16

比較例1において、塗布液Aを塗布液Rに代えたこと以外は比較例1と同様にして、フィルム厚みが25 μm で塗布層の塗布厚みが0.05 μm の離型ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性和評価結果を表1に示す。

[0154] （塗布液Sの調製）

上記で得られた共重合ポリエステル樹脂液（a1）、水分散性ポリカーボネート系ウレタン樹脂（b1）の固形分の割合が共重合ポリエステル樹脂/ポリウレタン樹脂（質量比）＝40/60であり、且つ、共重合ポリエステル樹脂とポリウレタン樹脂の合計量100質量部に対してブロックイソシアネート化合物20質量部になるように混合し、全樹脂固形分濃度が2.8質量%および平均粒径0.83 μm のスチレン・ジビニルベンゼン架橋粒子を全樹脂に対して1.0質量%、平均粒径0.06 μm のシリカ粒子を全樹脂に対して7.3質量%含有するように、水／イソプルピルアルコールの混合溶媒（＝65／35；質量比）で希釈して水系塗布剤とした。

[0155] 実施例 17

比較例1において、塗布液Aを塗布液Sに代えたこと以外は比較例1と同様にして、フィルム厚みが25 μm で塗布層の塗布厚みが0.05 μm の離型ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性和評価結果を表1に示す。

[0156] （塗布液Tの調製）

上記で得られた共重合ポリエステル樹脂液（a1）、水分散性ポリカーボネート系ウレタン樹脂（b1）の固形分の割合が共重合ポリエステル樹脂/ポ

リウレタン樹脂（質量比）＝80/20であり、且つ、共重合ポリエステル樹脂とポリウレタン樹脂の合計量100質量部に対してブロックイソシアネート化合物40質量部になるように混合し、全樹脂固形分濃度が2.8質量%および平均粒径0.83 μm のスチレン・ジビニルベンゼン架橋粒子を全樹脂に対して1.0質量%、平均粒径0.06 μm のシリカ粒子を全樹脂に対して7.3質量%含有するように、水／イソプルピルアルコールの混合溶媒（＝65／35；質量比）で希釈して水系塗布剤とした。

[0157] 実施例18

比較例1において、塗布液Aを塗布液Tに代えたこと以外は比較例1と同様にして、フィルム厚みが25 μm で塗布層の塗布厚みが0.05 μm の離型ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性と評価結果を表1に示す。

[0158] （塗布液Uの調製）

上記で得られた共重合ポリエステル樹脂液（a1）、水分散性ポリカーボネート系ウレタン樹脂（b1）の固形分の割合が共重合ポリエステル樹脂/ポリウレタン樹脂（質量比）＝80/20であり、且つ、共重合ポリエステル樹脂とポリウレタン樹脂の合計量100質量部に対してブロックイソシアネート化合物8質量部になるように混合し、全樹脂固形分濃度が2.8質量%および平均粒径0.83 μm のスチレン・ジビニルベンゼン架橋粒子を全樹脂に対して1.0質量%、平均粒径0.06 μm のシリカ粒子を全樹脂に対して7.3質量%含有するように、水／イソプルピルアルコールの混合溶媒（＝65／35；質量比）で希釈して水系塗布剤とした。

[0159] 実施例19

比較例1において、塗布液Aを塗布液Uに代えたこと以外は比較例1と同様にして、フィルム厚みが25 μm で塗布層の塗布厚みが0.05 μm の離型ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性と評価結果を表1に示す。

[0160] （塗布液Vの調製）

上記で得られた共重合ポリエステル樹脂液（a 1）、ガラス転移点が35℃（カタログ値）のポリウレタン樹脂（三井化学社製：タケラック（登録商標）W511）の割合が共重合ポリエステル樹脂/ポリウレタン樹脂（質量比）＝80/20であり、且つ、共重合ポリエステル樹脂とポリウレタン樹脂の合計量100質量部に対してブロックイソシアネート化合物20質量部になるように混合し、全樹脂固形分濃度が2.8質量%および平均粒径0.83μmのスチレン・ジビニルベンゼン架橋粒子を全樹脂に対して1.0質量%、平均粒径0.06μmのシリカ粒子を全樹脂に対して7.3質量%含有するように、水/イソプルピルアルコールの混合溶媒（＝65/35；質量比）で希釈して水系塗布剤とした。

[0161] 実施例20

比較例1において、塗布液Aを塗布液Vに代えたこと以外は比較例1と同様にして、フィルム厚みが25μmで塗布層の塗布厚みが0.05μmの離型ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性と評価結果を表1に示す。

[0162] （塗布液Wの調製）

上記で得られたポリエステル系グラフト共重合体（a 1）、ガラス転移点が90℃（カタログ値）のエーテル系ポリウレタン樹脂（三井化学社製：タケラック（登録商標）W6020）の固形分の割合がポリエステル系グラフト共重合体/ポリウレタン樹脂（質量比）＝80/20であり、且つ、ポリエステル系グラフト共重合体とポリウレタン樹脂の合計量100質量部に対してブロックイソシアネート化合物が20質量部になるように混合し、全樹脂固形分濃度が2.8質量%および平均粒径0.83μmのスチレン・ジビニルベンゼン架橋粒子を全樹脂に対して1.0質量%、平均粒径0.06μmのシリカ粒子を全樹脂に対して7.3質量%含有するように、水/イソプルピルアルコールの混合溶媒（＝65/35；質量比）で希釈して水系塗布剤とした。

[0163] 実施例21

比較例 1 において、塗布液 A を塗布液 W に代えたこと以外は比較例 1 と同様に、フィルム厚みが $25\ \mu\text{m}$ で塗布層の塗布厚みが $0.05\ \mu\text{m}$ の離型ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性と評価結果を表 1 に示す。

[0164] 実施例 2 2

塗布液 H の作製においてブロックイソシアネート化合物の代わりにメラミン化合物（DIC 社製；ベッカミン（登録商標）M-3；固形分濃度 60%）を固形分中 16.7 質量%になるよう変更した塗布液（X）を用いた以外は実施例 8 と同様に、塗布層の塗布厚みが $0.05\ \mu\text{m}$ の離型ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性と評価結果を表 1 に示す。

[0165] （塗布液 Y の調製）

上記で得られたポリエステル系グラフト共重合体（a 1）、水分散性ポリカーボネート系ウレタン樹脂（b 1）の固形分の割合がポリエステル系グラフト共重合体/ポリウレタン樹脂（質量比）= 95/5 であり、且つ、ポリエステル系グラフト共重合体とポリウレタン樹脂の合計量 100 質量部に対してブロックイソシアネート化合物が 20 質量部になるように混合し、全樹脂固形分濃度が 2.8 質量%および平均粒径 $0.42\ \mu\text{m}$ のシリカ粒子（日産化学工業社製、MP 4540-M）を全樹脂に対して 1.0 質量%含有するように、水／イソプルピルアルコールの混合溶媒（= 65/35；質量比）で希釈して水系塗布剤とした。

[0166] 実施例 2 3

比較例 1 において、塗布液 A を塗布液 Y に代えたこと以外は比較例 1 と同様に、フィルム厚みが $25\ \mu\text{m}$ で塗布層の塗布厚みが $0.05\ \mu\text{m}$ の離型ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性と評価結果を表 1 に示す。

[0167] （塗布液 Z の調製）

上記で得られたポリエステル系グラフト共重合体（a 1）、水分散性ポリカーボネート系ウレタン樹脂（b 1）の固形分の割合がポリエステル系グラ

フト共重合体/ポリウレタン樹脂（質量比）＝ 95/5 であり、且つ、ポリエステル系グラフト共重合体とポリウレタン樹脂の合計量 100 質量部に対してブロックイソシアネート化合物が 20 質量部になるように混合し、全樹脂固形分濃度が 2.8 質量%および平均粒径 0.62 μm のシリカ粒子（日本触媒社製、シーホスター（登録商標）KE-P50）を全樹脂に対して 1.0 質量%含有するように、水／イソプルピルアルコールの混合溶媒（＝ 65／35；質量比）で希釈して水系塗布剤とした。

[0168] 実施例 24

比較例 1 において、塗布液 A を塗布液 Z に代えたこと以外は比較例 1 と同様にして、フィルム厚みが 25 μm で塗布層の塗布厚みが 0.05 μm の離型ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性と評価結果を表 1 に示す。

[0169]

[表1]

	塗布液	塗布層 厚み (μm)	粒子A			d/t 粒子A 平均粒径/ 塗布層 厚み	粒子B		塗布層 ガラス 転移点 (T _g) (°C)	架橋剤 含有率 (質量%)	フィルム 厚み (μm)	空気抜け		塗布層 粒子の 滑落	摩擦		外観	ヘイズ (%)	成型性
			平均 粒径 (μm)	添加量 (対樹脂%)	粒度 分布値 d75/d25		平均 粒径 (μm)	添加量 (対樹脂%)				評価	空気 抜け 指数 (秒)		μs	μd			
比較例1	A	0.05	0.04	1	1.18	0.80	—	—	53	16.7	25	×	650	○	0.95	0.88	0.5	0.12	○
比較例2	B	0.05	0.06	1	1.45	1.20	—	—	53	16.7	25	×	400	○	0.78	0.71	0.6	0.17	○
実施例1	C	0.05	0.13	1	1.30	2.62	0.06	7.3	53	16.7	25	△	330	○	0.59	0.5	0.7	0.39	○
実施例2	D	0.05	0.83	0.02	1.27	16.58	0.06	7.3	53	16.7	25	○	100	○	0.84	0.79	1.3	0.14	○
実施例3	E	0.05	0.83	0.05	1.27	16.58	0.06	7.3	53	16.7	25	○	80	○	0.65	0.58	1.1	0.2	○
実施例4	F	0.01	0.83	1	1.27	82.90	0.06	7.3	53	16.7	25	◎	48	△	0.32	0.28	1.2	0.16	○
実施例5	G	0.02	0.83	1	1.27	41.45	0.06	7.3	53	16.7	25	○	51	△	0.47	0.42	1.1	0.3	○
実施例6	H	0.05	0.83	1	1.27	16.58	0.06	7.3	53	16.7	25	○	55	○	0.54	0.48	1.2	0.55	○
実施例7	I	0.09	0.83	1	1.27	9.21	0.06	7.3	53	16.7	25	○	60	○	0.78	0.71	1.2	1.33	○
実施例8	J	0.1	0.83	1	1.27	8.29	0.06	7.3	53	16.7	25	○	61	○	0.86	0.81	1.3	1.5	○
実施例9	K	0.05	0.83	3	1.27	16.58	0.06	7.3	53	16.7	25	◎	42	○	0.47	0.4	1.4	1.1	○
実施例10	L	0.05	0.83	5	1.27	16.58	0.06	7.3	53	16.7	25	◎	33	○	0.4	0.35	1.3	2.5	○
実施例11	M	0.05	0.47	1	1.22	9.48	0.06	7.3	53	16.7	25	○	120	○	0.46	0.42	1	0.61	○
実施例12	M	0.05	0.47	1	1.22	9.48	0.06	7.3	53	16.7	75	○	125	○	0.4	0.34	0.5	1.48	○
実施例13	M	0.05	0.47	1	1.22	9.48	0.06	7.3	53	16.7	20	○	110	○	0.45	0.4	1	0.58	○
実施例14	N	0.05	1.12	1.7	1.26	22.38	0.06	7.3	53	16.7	25	◎	40	○	0.5	0.43	3.8	1.2	○
比較例3	O	0.05	1.86	1	4.06	37.10	0.06	7.3	53	16.7	25	◎	25	×	0.58	0.49	5.5	0.47	○
実施例15	P	0.05	0.90	1	2.05	18.00	0.06	7.3	53	16.7	25	○	80	○	0.62	0.51	5	0.49	○
比較例4	Q	0.05	1.58	1	1.29	31.60	0.06	7.3	53	16.7	25	◎	30	×	0.47	0.44	5.5	1.4	○
実施例16	R	0.05	0.83	1	1.27	16.58	0.06	7.3	38	16.7	25	○	55	○	0.54	0.48	1.2	0.55	○
実施例17	S	0.05	0.83	1	1.27	16.58	0.06	7.3	45	16.7	25	○	55	○	0.54	0.48	1.2	0.55	○
実施例18	T	0.05	0.83	1	1.27	16.58	0.06	7.3	47	28.6	25	○	55	○	0.54	0.48	1.2	0.55	○
実施例19	U	0.05	0.83	1	1.27	16.58	0.06	7.3	33	7.4	25	○	55	○	0.54	0.48	1.2	0.55	○
実施例20	V	0.05	0.83	1	1.27	16.58	0.06	7.3	25	16.7	25	○	55	○	0.54	0.48	1.2	0.55	○
実施例21	W	0.05	0.83	1	1.27	16.58	0.06	7.3	39	16.7	25	○	55	○	0.54	0.48	1.2	0.55	○
実施例22	X	0.05	0.83	1	1.27	16.58	0.06	7.3	54	16.7	25	○	55	○	0.54	0.48	1.2	0.55	○
実施例23	Y	0.05	0.42	1	1.37	8.40	—	—	53	16.7	25	○	160	○	0.68	0.64	0.8	0.40	○
実施例24	Z	0.05	0.62	1	1.62	12.40	—	—	53	16.7	25	○	95	○	0.64	0.60	1.0	0.43	○

産業上の利用可能性

[0170] 本発明のモールド工程用離型ポリエステルフィルムは、金型追従性および金型との滑り性に優れる。そのため、本発明のモールド工程用離型ポリエステルフィルムは電子部品の樹脂モールド工程における離型フィルムとして好適である。

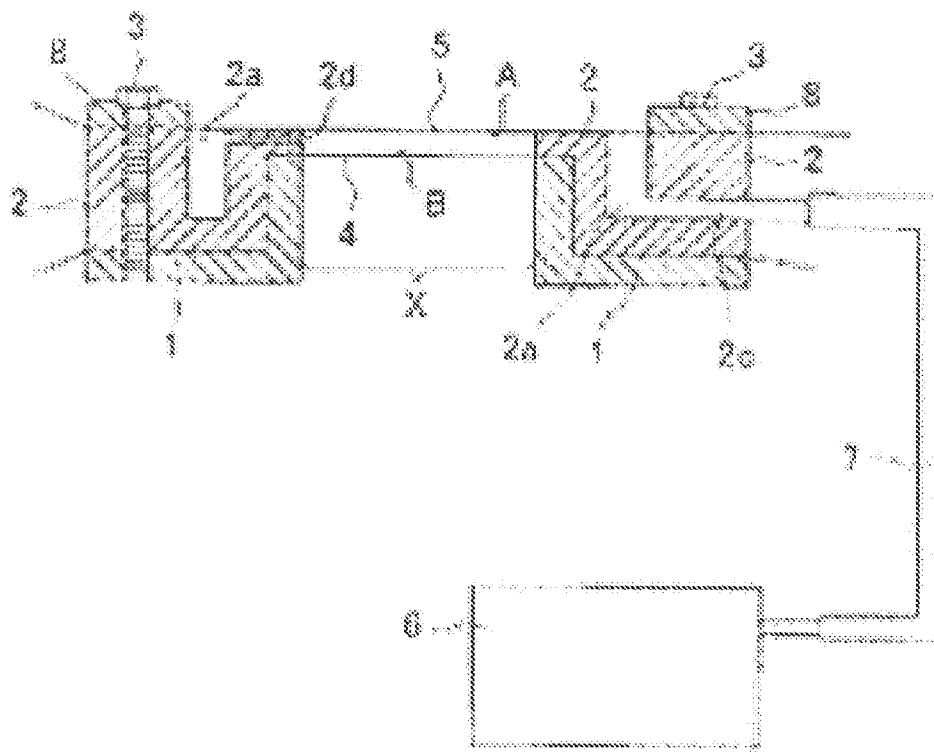
符号の説明

- [0171] 1. 台盤
2, 8. フィルム押さえ
2 a. 溝孔
2 c. 孔
2 d. 細孔
3. ネジ
4, 5. フィルム
6. 真空ポンプ
7. パイプ
X. フィルム重なり部

請求の範囲

- [請求項1] ポリエステルフィルムの片面に塗布層を有し、他方の面に離型層を有し、
 前記塗布層はバインダー樹脂と少なくとも1種の粒子を有し、
 前記粒子の平均粒径 d が $0.1 \sim 1.2 \mu\text{m}$ 、
 該粒子の平均粒径 d と塗布層の厚み t との比 (d/t) が 1.5 以上 100 以下であるモールド工程用離型ポリエステルフィルム。
- [請求項2] 前記塗布層中に前記粒子を $0.01 \sim 3$ 質量% 含有し、
 前記塗布層面側の静摩擦係数が 0.9 以下、動摩擦係数が 0.8 以下、空気抜け指数が 200 秒以下である請求項1に記載のモールド工程用離型ポリエステルフィルム。
- [請求項3] 前記粒子の粒度分布 (d_{75}/d_{25}) が $1.1 \sim 1.5$ である請求項1または2に記載のモールド工程用離型ポリエステルフィルム。
- [請求項4] 前記ポリエステルフィルムが共重合ポリエステル、あるいは共重合ポリエステルとホモポリエステルからなる請求項1～3のいずれかに記載のモールド工程用離型ポリエステルフィルム。
- [請求項5] 前記バインダー樹脂がポリエステル樹脂およびポリウレタン樹脂である請求項1～4のいずれかに記載のモールド工程用離型ポリエステルフィルム。
- [請求項6] 前記ポリエステル樹脂が、疎水性共重合ポリエステル樹脂に少なくとも1種の二重結合を有する酸無水物を含む重合性不飽和単量体がグラフトされたポリエステル系グラフト共重合体である請求項5に記載のモールド工程用離型ポリエステルフィルム。
- [請求項7] 前記ポリウレタン樹脂がポリカーボネート系ポリウレタン樹脂である請求項5または6に記載のモールド工程用離型ポリエステルフィルム。
- [請求項8] 前記ポリエステルフィルムの厚みが $15 \sim 80 \mu\text{m}$ である請求項1～5のいずれかに記載のモールド工程用離型ポリエステルフィルム。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/077818

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29C33/68(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08L67/00(2006.01)i, C08L75/06(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B29C33/68, B32B27/36, B32B27/00, C08J7/04, C08K3/00, C08L67/00, C08L75/06

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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.
P, X	JP 2011-148202 A (Toyobo Co., Ltd.), 04 August 2011 (04.08.2011), claims; paragraphs [0013] to [0023] (Family: none)	1, 4, 8
A	JP 2010-017932 A (Toyobo Co., Ltd.), 28 January 2010 (28.01.2010), claims; paragraphs [0011] to [0013], [0028] to [0054] (Family: none)	1-8
A	JP 2010-247423 A (Teijin DuPont Films Japan Ltd.), 04 November 2010 (04.11.2010), paragraph [0019] (Family: none)	1-8



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
15 February, 2012 (15.02.12)

Date of mailing of the international search report
28 February, 2012 (28.02.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B29C33/68(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08L67/00(2006.01)i, C08L75/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B29C33/68, B32B27/36, B32B27/00, C08J7/04, C08K3/00, C08L67/00, C08L75/06

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
P, X	JP 2011-148202 A（東洋紡績株式会社）2011.08.04, 特許請求の範囲、【0013】～【0023】（ファミリーなし）	1, 4, 8
A	JP 2010-017932 A（東洋紡績株式会社）2010.01.28, 特許請求の範囲、【0011】～【0013】、【0028】～【0054】 （ファミリーなし）	1-8
A	JP 2010-247423 A（帝人デュポンフィルム株式会社） 2010.11.04, 【0019】（ファミリーなし）	1-8

☐ 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

1 5 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

岩本 昌大

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 0

4 F

3 6 3 6