



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0105942
(43) 공개일자 2015년09월18일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>B32B 27/08</i> (2006.01) <i>B32B 27/30</i> (2006.01)
 <i>B32B 27/32</i> (2006.01) <i>B32B 27/36</i> (2006.01)
 <i>B32B 7/06</i> (2006.01) <i>B32B 7/12</i> (2006.01)
 <i>C08J 7/04</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>B32B 27/08</i> (2013.01)
 <i>B32B 27/306</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-7007475
 (22) 출원일자(국제) 2014년01월09일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2015년03월24일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2014/050174
 (87) 국제공개번호 WO 2014/109341
 국제공개일자 2014년07월17일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2013-003028 2013년01월11일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 유니띠까 가부시킴가이샤
 일본 효고현 아마가사끼시 히가시 혼마찌 1쵸메 50반찌</p> <p>(72) 발명자
 아라키 교로
 일본 교토후 우지시 우지히노지리 31-3 유니띠까 가부시킴가이샤 나이
 오쿠무라 노부야스
 일본 교토후 우지시 우지코자쿠라 23
 우에노 요시미
 일본 교토후 우지시 우지히노지리 31-3 유니띠까 가부시킴가이샤 나이</p> <p>(74) 대리인
 하영욱</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **이형 필름 및 그 제조방법**

(57) 요약

폴리에스테르 필름의 편면에 수지층이 형성된 이형 필름으로서, 수지층은 변성 성분의 비율이 1~10질량%인 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지 100질량부와 가교제 1~50질량부를 함유하고, 고무계 접착제를 수지층에 붙여서 측정했을 때의 수지층과 접착제 사이의 박리강도가 3.0N/cm를 초과하고, 또한 아크릴계 접착제를 수지층에 붙인 후의 접착제의 잔류 접착률이 80% 이상인 것을 특징으로 하는 이형 필름.

(52) CPC특허분류

B32B 27/32 (2013.01)

B32B 27/36 (2013.01)

B32B 7/06 (2013.01)

B32B 7/12 (2013.01)

C08J 7/04 (2013.01)

B32B 2307/748 (2013.01)

B32B 2405/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리에스테르 필름의 편면에 수지층이 형성된 이형 필름으로서,

수지층은 변성 성분의 비율이 1~10질량%인 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지 100질량부와 가교제 1~50질량부를 함유하고,

고무계 점착제를 수지층에 붙여서 측정했을 때의 수지층과 점착제 사이의 박리강도가 3.0N/cm를 초과하고, 또한,

아크릴계 점착제를 수지층에 붙인 후의 점착제의 잔류 점착물이 80% 이상인 것을 특징으로 하는 이형 필름.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

수지층이 폴리비닐알콜을 더 함유하고, 폴리비닐알콜의 함유량이 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지 100질량부에 대하여 10~1000질량부인 것을 특징으로 하는 이형 필름.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

수지층이 형성된 면의 반대면에 있어서의 물의 접촉각이 80° 이하인 것을 특징으로 하는 이형 필름.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

폴리에스테르 필름은 2종 이상의 층을 적층해서 이루어지는 다층 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 이형 필름.

청구항 5

제 1 항에 기재된 이형 필름을 제조하기 위한 방법으로서, 변성 성분의 비율이 1~10질량%인 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지 100질량부, 가교제 1~50질량부, 및 액상 매체를 함유하는 액상물을 폴리에스테르 필름에 도포하는 공정과, 액상물이 도포된 폴리에스테르 필름을 건조, 연신 및 열처리하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 이형 필름의 제조방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 이형 재료로서 적합한 이형 필름에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리에틸렌테레프탈레이트로 대표되는 폴리에스테르 필름은 뛰어난 기계 특성이나 내열성, 내약품성을 갖기 때문에 산업분야 및 공업분야에 널리 사용되고 있다. 그 중에서도 공정 재료의 수요는 최근 현저한 신장을 나타내고 있고, 특히 공정 재료의 하나인 이형 재료는 전자·전기 분야에서 널리 사용되고 있다. 이형 재료의 용도예로서는 점착 시트, 점착 테이프 등의 점착 재료의 점착·접착면 보호 재료를 들 수 있다.

[0003] 폴리에스테르 필름면에 이형성을 갖는 수지층이 형성된 이형 재료로서, 예를들면 특허문헌 1에는 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지를 함유하는 수지층을, 폴리에스테르 필름에 포스트 코팅으로 형성해서 이루어지는 이형 시트가 개시되어 있다. 그러나, 포스트 코팅에 의해 형성한 수지층에 박리강도가 큰 점착 재료를 붙였을 경우, 수지층의 성분이 점착 재료로 이행하는 경우가 있으므로, 박리한 점착 재료는 재점착성이 저하하고, 잔류 점착물이 낮아져 점착 재료로서의 성능을 손상한다고 하는 문제점을 갖는다.

[0004] 특허문헌 2, 특허문헌 3에는 폴리에틸렌계 변성 폴리올레핀 수지를 함유하는 수지층을 인라인 코팅으로 폴리에스테르 필름에 형성해서 이루어지는 이형 필름이 개시되어 있다. 그러나, 폴리에틸렌계 변성 폴리올레핀 수지를 함유하는 수지층은 박리강도가 작기 때문에, 접착 재료를 붙인 수지층을 편칭 가공하면 단부에 들뜸이 발생하는 경우 등이 있어 깨끗하게 편칭되지 않는다고 하는 문제점을 갖는다.

[0005] 또한, 특허문헌 1~3에 기재된 폴리에스테르 필름의 한쪽 면에 수지층이 형성된 이형 필름을 롤 형상으로 감았을 경우, 수지층의 구성에 따라서는 수지층이 형성된 면의 반대면으로 수지층의 성분이 이행하여 반대면이 오염될 경우가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2011-20419호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허공개 2012-20429호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허공개 2012-144021호 공보

발명의 내용

[0007] 본 발명은 이들 문제점을 감안하여 수지층과 접착 재료의 박리강도가 커도 수지층 성분이 접착 재료로 이행하기 어려워 박리한 접착 재료는 잔류 접착물을 높게 유지할 수 있고, 또한 롤 형상으로 감아도 수지층이 형성된 면의 반대면이 오염될 일이 없는, 이형 재료로서 적합한 이형 필름을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 검토한 결과, 수지층을 형성하기 위한 액상물을 폴리에스테르 필름에 도포하고, 액상물이 도포된 폴리에스테르 필름을 건조, 연신 및 열처리하는 공정을 이형 필름의 가공 공정에 포함시킴으로써 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 찾아내어 본 발명에 도달했다.

[0009] 즉, 본 발명의 요지는 하기 (1)~(5)이다.

- [0010] (1) 폴리에스테르 필름의 편면에 수지층이 형성된 이형 필름으로서,
- [0011] 수지층은 변성 성분의 비율이 1~10질량%인 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지 100질량부와 가교제 1~50질량부를 함유하고,
- [0012] 고무계 접착제를 수지층에 붙여서 측정했을 때의 수지층과 접착제 사이의 박리강도가 3.0N/cm을 초과하고, 또한,
- [0013] 아크릴계 접착제를 수지층에 붙인 후의 접착제의 잔류 접착물이 80% 이상인 것을 특징으로 하는 이형 필름.
- [0014] (2) 수지층이 폴리비닐알콜을 더 함유하고, 폴리비닐알콜의 함유량이 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지 100질량부에 대하여 10~1000질량부인 것을 특징으로 하는 (1)에 기재된 이형 필름.
- [0015] (3) 수지층이 형성된 면의 반대면에 있어서의 물의 접촉각이 80° 이하인 것을 특징으로 하는 (1) 또는 (2)에 기재된 이형 필름.
- [0016] (4) 폴리에스테르 필름이 2종 이상의 층을 적층해서 이루어지는 다층 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 (1)~(3) 중 어느 하나에 기재된 이형 필름.
- [0017] (5) 상기 (1)에 기재된 이형 필름을 제조하기 위한 방법으로서, 변성 성분의 비율이 1~10질량%인 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지 100질량부, 가교제 1~50질량부, 및 액상 매체를 함유하는 액상물을 폴리에스테르 필름에 도포하는 공정과, 액상물이 도포된 폴리에스테르 필름을 건조, 연신 및 열처리하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 이형 필름의 제조 방법.

[0018] (발명의 효과)

[0019] 본 발명의 이형 필름은 수지층과 접착 재료의 박리강도가 커도 수지층 성분이 접착 재료로 이행하기 어려워 박리한 접착 재료는 잔류 접착물을 높게 유지할 수 있으므로, 접착 시트, 접착 테이프 등의 접착 재료의 접착·접착면 보호 재료 등의 용도 등에 적합하게 사용할 수 있다. 또한 본 발명의 이형 필름은 롤 형상으로 감아도 수

지층이 형성된 면의 반대면이 수지층에 의해 오염될 일이 없다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0021] 본 발명의 이형 필름은 폴리에스테르 필름의 편면에 수지층이 형성된 것이며, 수지층은 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지와 가교제를 함유한다.
- [0022] 본 발명에 사용하는 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지는 올레핀 성분의 주성분이 프로필렌인 폴리프로필렌계의 수지인 것이 필요하다. 올레핀 성분의 주성분을 프로필렌으로 함으로써 얻어지는 수지층에 고무계 점착제를 붙여서 측정했을 때의 수지층과 점착제 사이의 박리강도를 3.0N/cm을 초과하도록 할 수 있다. 올레핀 성분으로서, 또한 부텐, 에틸렌을 함유하는 것이 조막성 향상의 점으로부터 바람직하다.
- [0023] 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지를 구성하는 변성 성분으로서는 불포화 카르복실산 성분을 들 수 있고, 구체적으로는 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 무수 말레산, 이타콘산, 무수 이타콘산, 푸말산, 크로톤산 등 외에, 불포화 디카르복실산의 하프 에스테르, 하프 아미드 등을 들 수 있다. 그 중에서도 후술하는 수지의 수성 분산화에 있어서 수지를 안정적으로 분산시키기 위해서, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 무수 말레산이 바람직하고, 아크릴산, 메타크릴산, 무수 말레산이 특히 바람직하다. 이들 변성 성분은 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지 중에 2종류 이상 포함되어 있어도 좋다.
- [0024] 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지에 있어서의 변성 성분의 비율은 1~10질량%인 것이 필요하고, 2~10질량%인 것이 보다 바람직하고, 2~9질량%인 것이 특히 바람직하다. 변성 성분의 비율이 1질량% 미만인 경우에는 수지층에 포함되는 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지 중의 극성기의 비율이 적어지기 때문에, 폴리에스테르 필름과의 충분한 밀착성이 얻어지지 않는 경우가 있고, 점착 재료를 오염시킬 가능성이 있다. 또한, 후술하는 수지의 수성 분산화에 있어서 상기 수지를 안정적으로 분산하는 것이 곤란해지는 경향이 있다. 한편, 변성 성분의 비율이 10질량%를 초과하는 경우에는 극성기의 비율이 많아지기 때문에 수지층과 폴리에스테르 필름의 밀착성이 충분하게는 되지만, 수지층과 점착 재료의 밀착성도 동시에 높아지기 때문에 점착 재료와의 이형성이 저하하는 경향이 있다.
- [0025] 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지는 상기 성분 이외에 다른 성분을, 상기 폴리올레핀 수지 전체의 10질량% 이하 정도 함유해도 좋다. 다른 성분으로서는 1-옥텐, (메타)아크릴산 에틸, (메타)아크릴산 부틸 등의 (메타)아크릴산 에스테르류; (메타)아크릴산 아미드류; 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르 등의 알킬비닐에테르류; 포름산 비닐, 아세트산 비닐, 프로피온산 비닐, 피발산 비닐, 버사틱산 비닐 등의 비닐에스테르류 및 비닐에스테르류를 염기성 화합물 등으로 비누화해서 얻어지는 비닐알콜; 2-히드록시에틸아크릴레이트; 글리시딜(메타)아크릴레이트; (메타)아크릴로니트릴; 스티렌; 치환 스티렌; 할로젠화 비닐류; 할로젠화 비닐류; 할로젠화 비닐리덴류; 일산화탄소; 이산화황; 등을 들 수 있다. 이것들의 혼합물을 사용할 수도 있다.
- [0026] 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지에 있어서 각 성분의 공중합 형태는 한정되지 않고, 랜덤 공중합, 블록 공중합 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 중합하기 용이함의 점에서 랜덤 공중합되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 구성 성분 비율이 되도록 2종 이상의 폴리올레핀 수지를 혼합한 것이어도 좋다.
- [0027] 또한, 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지는 폴리프로필렌계 수지에 상술의 변성 성분으로서의 불포화 카르복실산 성분을 도입한 것이 바람직하고, 그 방법은 특별하게 한정되지 않는다. 예를 들면, 라디칼 발생제의 존재 하에서 폴리프로필렌계 수지와 불포화 카르복실산을 프로필렌계 수지의 용점 이상으로 가열 용융해서 반응시키는 방법이나, 폴리프로필렌계 수지와 불포화 카르복실산을 유기용제에 용해시킨 후 라디칼 발생제의 존재 하에서 가열, 교반해서 반응시키는 방법 등에 의해, 폴리프로필렌계 수지에 불포화 카르복실산 성분을 그래프트 공중합하는 방법을 들 수 있다. 조작이 간편한 점으로부터 전자의 방법이 바람직하다.
- [0028] 그래프트 공중합에 사용하는 라디칼 발생제로서는, 예를 들면 디-tert-부틸퍼옥사이드, 디쿠밀퍼옥사이드, tert-부틸히드로퍼옥사이드, tert-부틸쿠밀퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드, 디라우릴퍼옥사이드, 쿠멘하이드로퍼옥사이드, tert-부틸퍼옥시벤조에이트, 메틸에틸케톤퍼옥사이드, 디-tert-부틸디퍼프탈레이트 등의 유기과산화물류나, 아조비스(이소부티로니트릴) 등의 아조니트릴류를 들 수 있다. 이것들은 반응 온도에 의거하여 적당하게 선택해서 사용하면 좋다.
- [0029] 본 발명에 있어서 수지층은 상기 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지와 함께 가교제를 함유하는 것이 필요하다. 가교제를 함유함으로써 수지층의 구성 성분이 가교하여 수지층의 응집력이나 내수성 등의 각종 성능을 향상

시킬 수 있다.

- [0030] 가교제의 첨가량은 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지 100질량부에 대하여 1~50질량부인 것이 필요하고, 2~40질량부인 것이 보다 바람직하고, 2~30질량부인 것이 더욱 바람직하다.
- [0031] 가교제로서는 변성 폴리올레핀과 폴리비닐알콜을 가교하는 가교제, 카르복실기와 반응하는 관능기를 분자 내에 복수개 갖는 화합물 등을 사용할 수 있고, 이 중 이소시아네이트 화합물, 멜라민 화합물, 요소 화합물, 에폭시 화합물, 카르보디이미드 화합물, 옥사졸린 화합물 등이 바람직하고, 특히 카르보디이미드 화합물, 옥사졸린 화합물이 효과적이다. 이들 가교제는 조합시켜서 사용해도 좋다.
- [0032] 가교제로서 사용하는 카르보디이미드 화합물은 분자 중에 1개 이상의 카르보디이미드기를 갖고 있는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 카르보디이미드 화합물은 1개의 카르보디이미드 부분에 있어서 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지의 변성 부분에 있어서의 2개의 카르복실기와 가교를 달성한다.
- [0033] 카르보디이미드 화합물의 구체예로서, 예를 들면 p-페닐렌-비스(2,6-크실릴카르보디이미드), 테트라메틸렌-비스(t-부틸카르보디이미드), 시클로hexan-1,4-비스(메틸렌-t-부틸카르보디이미드) 등의 카르보디이미드기를 갖는 화합물이나, 카르보디이미드기를 갖는 중합체인 폴리카르보디이미드를 들 수 있다. 이것들의 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 이것들 중에서도, 취급하기 쉬운 점에서 폴리카르보디이미드가 바람직하다.
- [0034] 폴리카르보디이미드의 시판품으로서, 닛신보사제의 카르보디라이트(CARBODILITE) 시리즈를 들 수 있고, 구체적으로는 수용성 타입의 「SV-02」, 「V-02」, 「V-02-L2」, 「V-04」; 에멀전 타입의 「E-01」, 「E-02」; 유기용액 타입의 「V-01」, 「V-03」, 「V-07」, 「V-09」; 무용제 타입의 「V-05」를 들 수 있다.
- [0035] 가교제로서 사용하는 옥사졸린 화합물은 분자 중에 옥사졸린기를 2개 이상 갖고 있는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 옥사졸린 화합물은 2개의 옥사졸린 부분의 각각에 있어서 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지의 변성 부분에 있어서의 1개의 카르복실기와 아미드에스테르를 형성하고, 가교를 달성한다.
- [0036] 옥사졸린 화합물의 구체예로서, 예를 들면 2,2'-비스(2-옥사졸린), 2,2'-에틸렌-비스(4,4'-디메틸-2-옥사졸린), 2,2'-p-페닐렌-비스(2-옥사졸린), 비스(2-옥사졸리닐시클로hexan)술퍼드 등의 옥사졸린기를 갖는 화합물이나, 옥사졸린기 함유 폴리머를 들 수 있다. 이것들의 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 이것들 중에서도 취급하기 쉬운 점에서 옥사졸린기 함유 폴리머가 바람직하다.
- [0037] 옥사졸린기 함유 폴리머의 시판품으로서, 니폰쇼쿠바이사제의 에포크로스(EPOCROS) 시리즈를 들 수 있고, 구체적으로는 수용성 타입의 「WS-500」, 「WS-700」; 에멀전 타입의 「K-1010E」, 「K-1020E」, 「K-1030E」, 「K-2010E」, 「K-2020E」, 「K-2030E」 등을 들 수 있다.
- [0038] 본 발명에 있어서 수지층은 폴리비닐알콜을 함유하는 것이 바람직하다. 수지층에 있어서 폴리비닐알콜이 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지 중에 분산됨으로써, 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지가 갖는 박리성을 적절하게 경감시킴과 동시에, 폴리비닐알콜 자체가 갖는 폴리에스테르 필름과의 밀착성을 향상시키는 효과를 달성한다. 또한, 수지층이 가교제와 폴리비닐알콜을 함유함으로써 수지층의 표면에 미소 돌기를 형성하기 때문에 수지층의 이화성이 현저하게 향상된다.
- [0039] 폴리비닐알콜의 종류는 특별하게 한정되지 않지만, 비닐에스테르의 중합체를 완전 또는 부분 비누화한 것 등을 들 수 있다.
- [0040] 폴리비닐알콜은 후술하는 바와 같이 액상물로서 사용할 경우 때문에 수용성을 갖고 있는 것이 바람직하다.
- [0041] 폴리비닐알콜의 평균 중합도는 특별하게 한정되는 것은 아니고, 예를 들면 300~5,000인 것을 사용할 수 있지만, 수지층을 형성하기 위한 액상물의 안정성 향상의 관점으로부터는 300~2,000인 것이 바람직하다.
- [0042] 폴리비닐알콜을 함유시킬 경우에는, 그 함유량은 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지 100중량부에 대하여 10~1000질량부인 것이 바람직하고, 10~600질량부인 것이 보다 바람직하고, 20~400질량부인 것이 더욱 바람직하고, 30~300질량부인 것이 가장 바람직하다. 폴리비닐알콜의 함유량을 이 범위로 함으로써 폴리에스테르 필름에 수지층을 형성할 때의 건조나 열처리 등의 가열에 의한 수지층의 박리성에의 영향을 보다 낮게 할 수 있다.
- [0043] 폴리비닐알콜의 시판품으로서, 예를 들면 니혼 사쿠비 포발사제의 「J-포발(J-POVAL)」의 「JC-05」, 「VC-10」, 「ASC-05X」, 「UMR-10HH」; 쿠라레사제의 「쿠라레 포발(KURARAY POVAL)」의 「PVA-103」, 「PVA-105」이나, 「엑세발(EXCEVAL)」의 「AQ4104」, 「HR3010」; 덴키 카가쿠 고교사제의 「덴카 포발(DENKA POVAL)」의 「PC-1000」, 「PC-2000」 등을 들 수 있다.

- [0044] 본 발명에 있어서 수지층은 본 발명의 효과를 손상하지 않는 범위에서 활제를 함유해도 좋다. 활제로서, 예를 들면 탄산 칼슘, 탄산 마그네슘, 산화칼슘, 산화아연, 산화마그네슘, 산화규소, 규산 소다, 수산화알루미늄, 산화철, 산화지르코늄, 황산 바륨, 산화티탄, 산화주석, 삼산화안티몬, 카본블랙, 이황화몰리브덴 등의 무기입자나, 아크릴계 가교 중합체, 스티렌계 가교 중합체, 실리콘 수지, 불소 수지, 벤조구아나민 수지, 페놀 수지, 나일론 수지, 폴리에틸렌 왁스 등의 유기입자 등을 들 수 있다.
- [0045] 본 발명의 이형 필름은, 수지층이 변성 성분의 비율이 1~10질량%인 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지 100질량부와 가교제 1~50질량부를 함유하기 때문에, 점착 재료로서의 고무계 점착제를 수지층에 붙여서 측정했을 때의 수지층과 점착제 사이의 박리강도를 3.0N/cm를 초과하는 것으로 할 수 있고, 바람직하게는 3.0~5.5N/cm, 보다 바람직하게는 3.5~5.0N/cm로 할 수 있다. 박리강도가 3.0N/cm 이하일 경우 수지층과 점착제 사이의 충분한 밀착성이 얻어지지 않아 보존이나 재단, 수송의 공정에 있어서 수지층과 점착제가 박리되어 버릴 가능성이 있다.
- [0046] 또한, 본 발명의 이형 필름은 수지층 성분이 점착 재료로 이행하기 어렵기 때문에, 점착 재료로서의 아크릴계 점착제는 수지층 부착 후에 있어서도 점착제의 박리강도의 저하가 적어 잔류 점착물을 80% 이상으로 할 수 있고, 바람직하게는 82% 이상, 보다 바람직하게는 85% 이상으로 할 수 있다. 점착 재료로서의 아크릴계 점착제 표면이 이형 필름의 수지층에 의해 오염되었을 경우, 점착 재료의 재점착성이 저하하여 점착 재료로서의 성능을 손상한다. 따라서, 잔류 점착물은 높은 쪽이 바람직하다.
- [0047] 본 발명의 이형 필름은 수지층 성분이 점착 재료 이외의 재료에도 이행하기 어렵기 때문에, 롤 형상으로 감아도 수지층이 형성된 면의 반대면이 수지층에 의해 오염될 경우가 없다. 수지층이 형성된 면의 반대면이 수지층에 의해 오염되어지면, 그 면의 접촉각은 상승한다. 즉, 기재 폴리에스테르 필름 표면에 있어서의 물의 접촉각은 60~70°이며, 한편, 수지층 표면의 접촉각은 90~100°이며, 수지층이 형성된 면의 반대면이 수지층에 의해 오염되면 그 면의 접촉각은 60~70°로부터 상승하여 90~100°에 가까워진다. 본 발명에 있어서는 수지층은 오염을 발생시키지 않는 것이기 때문에, 이형 필름을 롤 형상으로 감아도 수지층이 형성된 면의 반대면에 있어서의 물의 접촉각을 80° 이하로 할 수 있다. 반대면에 있어서의 접촉각이 80° 이하이면 필름 반대면이 오염되어 있지 않다고 간주할 수 있고, 접촉각이 75° 이하가 바람직하다. 접촉각이 80° 초과하면 필름 반대면이 오염되어 있어 공정이 오염될 우려가 있다.
- [0048] 본 발명에 있어서 수지층의 두께는 0.01~1 μ m의 범위로 하는 것이 바람직하고, 0.03~0.7 μ m인 것이 보다 바람직하고, 0.05~0.5 μ m인 것이 더욱 바람직하다. 0.01 μ m 미만에서는 충분한 이형성이 얻어지지 않고, 1 μ m를 초과하는 경우에는 이형성은 포화 상태이고 양호화되지 않을 뿐만 아니라 잔류 점착물이 저하할 경우가 있다.
- [0049] 본 발명에 있어서 폴리에스테르 필름을 구성하는 폴리에스테르는 방향족 이염기산 또는 그 에스테르 형성성 유도체와 디올 또는 그 에스테르 형성성 유도체로부터 합성되는 선상 포화 폴리에스테르이다.
- [0050] 이러한 폴리에스테르의 바람직한 구체예로서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌이소프탈레이트, 폴리테트라메틸렌테레프탈레이트, 폴리(1,4-시클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트), 폴리에틸렌-2,6-나프탈레이트 등의 폴리에스테르나, 그것들의 공중합체를 들 수 있다.
- [0051] 상기 공중합체를 구성할 수 있는 성분으로서 특별하게 한정되지 않고, 산성분으로서 이소프탈산, 프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 5-나트륨술폰이소프탈산, 옥살산, 숙신산, 아디프산, 세바스산, 아젤라산, 도데칸이산, 다이머산, 무수 말레산, 말레산, 푸말산, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산, 시클로헥산디카르복실산 등의 디카르복실산, 4-히드록시벤조산, ϵ -카프로락톤이나 락트산 등을 들 수 있다.
- [0052] 또한, 알콜 성분으로서 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 1,3-프로판디올, 네오펜틸글리콜, 1,6-헥산디올, 시클로헥산디메탄올, 트리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜, 비스페놀 A나 비스페놀S의 에틸렌옥사이드 부가체 등을 들 수 있다.
- [0053] 또한, 트리멜리트산, 트리메신산, 피로멜리트산, 트리메티롤프로판, 글리세린, 펜타에리스리톨 등의 3관능 화합물 등을 소량 사용해도 좋다.
- [0054] 이들 공중합 성분은 2종 이상 병용해도 좋다. 또한, 2종 이상의 폴리에스테르를 블렌드해서 사용해도 좋다.
- [0055] 본 발명에 있어서 폴리에스테르로서는 폴리에틸렌테레프탈레이트나 폴리에틸렌-2,6-나프탈레이트가 특히 바람직하다.
- [0056] 폴리에스테르의 고유점도는 0.55~0.80인 것이 바람직하고, 0.60~0.75인 것이 보다 바람직하다. 고유점도가 상

기 범위 미만이면, 필름의 제막시에 절단이 일어나기 쉬워 안정적으로 생산하는 것이 곤란하고, 얻어진 필름의 강도도 낮다. 한편, 고유점도가 상기 범위를 초과할 경우에는 필름의 생산 공정에 있어서 수지의 용융 압출시에 전단 발열이 커지고, 열분해나 겔화물이 증가해서 필름 내의 표면 결점, 이물, 표면 조대돌기가 증가하거나, 압출기에 작용하는 부하가 커져서 생산 속도를 희생하지 않을 수 없거나, 필름의 두께 제어도 어렵게 되는 등 필름의 생산성이 저하한다. 또한, 너무 고유점도가 높은 것은 중합 시간이나 중합 프로세스가 길어 비용을 상승시키는 요인이 된다.

[0057] 폴리에스테르의 중합방법은 특별하게 한정되지 않고, 예를 들면 에스테르 교환법, 직접 중합법 등을 들 수 있다. 에스테르 교환 촉매로서는 Mg, Mn, Zn, Ca, Li, Ti 등의 산화물, 아세트산염 등의 화합물을 들 수 있다. 또한, 중축합 촉매로서는 Sb, Ti, Ge 등의 산화물, 아세트산염 등의 화합물을 들 수 있다.

[0058] 중합 후의 폴리에스테르는 모노머나 올리고머, 부생성물의 아세트알데히드 등을 함유하고 있기 때문에, 감압 또는 불활성 가스 유통 하, 200℃ 이상의 온도에서 고상 중합해도 좋다.

[0059] 폴리에스테르의 중합에 있어서는 필요에 따라 첨가제, 예를 들면 산화방지제, 열안정제, 자외선 흡수제, 대전방지제, 피닝제 등을 첨가할 수 있다. 산화방지제로서는 힌다드페놀계 화합물, 힌다드아민계 화합물 등을 들 수 있고, 열안정제로서는 인계 화합물 등을 들 수 있고, 자외선 흡수제로서는 벤조페논계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물 등을 들 수 있다.

[0060] 또한, 폴리에스테르 중에 조면화 물질을 함유시켜도 좋고, 조면화 물질의 최대입경은 0.2 μ m 이하인 것이 바람직하다. 조면화 물질로서는, 예를 들면 이산화규소, 탄산 칼슘, 카올리나이트, 이산화티탄, 실리카알루미나 등의 무기입자나, 실리콘이나 폴리메타크릴산 메틸, 에틸비닐벤젠 등의 유기입자를 들 수 있다. 조면화 물질은 단독 또는 2종 이상을 조합시켜서 사용할 수 있다.

[0061] 본 발명의 이형 필름은 상기 폴리에스테르로 구성되는 폴리에스테르 필름을 기재 필름으로 하고, 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지와 가교제를 액상 매체 중에 함유해서 이루어지는 액상물을 폴리에스테르 필름에 도포하고, 액상물이 도포된 폴리에스테르 필름을 건조, 연신 및 열처리해서 수지층을 형성함으로써 공업적으로 간편하게 얻을 수 있다.

[0062] 본 발명에 있어서 수지층 형성용 액상물을 구성하는 액상 매체는 수성 매체인 것이 바람직하다. 수성 매체란 물과 양친매성 유기용제를 포함하고, 물의 함유량이 2질량% 이상인 용매를 의미하고, 물만이어도 좋다.

[0063] 양친매성 유기용제란 20℃에 있어서의 유기용제에 대한 물의 용해성이 5질량% 이상인 유기용제를 말한다[20℃에 있어서의 유기용제에 대한 물의 용해성에 대해서는, 예를 들면 「용제 핸드북」(고단샤 사이언티픽, 1990년 제 10판) 등의 문헌에 기재되어 있다].

[0064] 양친매성 유기용제의 구체예로서는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올 등의 알콜류, 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산 등의 에테르류, 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤류, 아세트산 메틸, 아세트산-n-프로필, 아세트산 이소프로필, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸, 탄산 디메틸 등의 에스테르류, 에틸렌글리콜-n-부틸에테르 등의 에틸렌글리콜 유도체류, 그 밖에 암모니아를 포함하는 디에틸아민, 트리에틸아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, N,N-디메틸에탄올아민, N,N-디에틸 에탄올아민 등의 유기 아민 화합물, 2-피롤리돈, N-메틸-2-피롤리돈 등의 락탐류 등을 들 수 있다.

[0065] 수지층 형성용 액상물은 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지의 액상물에 가교제를 첨가함으로써 조제할 수 있다.

[0066] 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지의 액상물로서는 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지의 수성 분산체를 사용할 수 있다. 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지를 수성 분산화하는 방법은 특별하게 한정되지 않지만, 예를 들면 국제공개 제02/055598호에 기재된 방법을 들 수 있다.

[0067] 수성매체 중의 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지의 분산 입자지름은 다른 성분과의 혼합시의 안정성 및 혼합 후의 보존 안정성의 점으로부터 수평균 입자지름이 1 μ m 이하인 것이 바람직하고, 0.8 μ m 이하인 것이 보다 바람직하다. 이러한 입자지름은 국제공개 제02/055598호에 기재된 제법에 의해 달성 가능하다. 또한, 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지의 수평균 입자지름은 동적 광산란법에 의해 측정된다.

[0068] 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지의 수성 분산체의 고형분 농도는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 수성 분산체의 점성을 적절하게 유지하기 위해서는 1~60질량%가 바람직하고, 5~30질량%가 보다 바람직하다.

- [0069] 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지의 수성 분산체와 가교제를 혼합해서 얻어지는 수지층 형성용 액상물의 고형분 농도는, 적층 조건, 목적으로 하는 두께나 성능 등에 따라 적당하게 선택할 수 있고, 특별히 한정되는 것은 아니다. 그러나, 액상물의 점성을 적절하게 유지, 또한 균일한 수지층을 형성시키기 위해서는 2~30질량%가 바람직하고, 3~20질량%가 보다 바람직하다.
- [0070] 수지층 형성용 액상물에는 그 성능이 손상되지 않는 범위에서 산화방지제, 자외선 흡수제, 활제, 착색제 등을 첨가할 수도 있다.
- [0071] 본 발명에 있어서 상기 수지층 형성용 액상물을 폴리에스테르 필름에 도포하는 방법으로는 공지 방법, 예를 들면 그라비아 롤 코팅, 리버스 롤 코팅, 와이어 바 코팅, 텡 코팅, 에어나이프 코팅, 커튼 플로우 코팅, 스프레이 코팅, 침지 코팅, 솔 도포법 등을 들 수 있다.
- [0072] 본 발명에 있어서는 수지층 형성용 액상물을 폴리에스테르 필름의 제조공정 중에 도포(인라인 코팅)하고, 폴리에스테르 필름과 함께 건조, 연신 및 열처리하는 공정을 포함하는 것이 필요하다. 제조공정 중에 도포함으로써 폴리에스테르 필름 표면의 배향 결정화의 정도가 작은 상태에서 수지층을 형성할 수 있기 때문에 폴리에스테르 필름과 수지층의 밀착력이 향상된다. 또한, 오프라인에서의 도포(포스트 코팅)에 비교하여 폴리에스테르 필름을 긴장한 상태에서 보다 고온으로 수지층을 열처리할 수 있으므로, 폴리에스테르 필름의 품질을 저하시키지 않고 이형성이나 잔존 접착력을 향상시킬 수 있다. 또한, 오프라인에서의 도포에 비하면 제조공정을 간략화할 수 있을 뿐만 아니라, 도포 후에 연신하기 때문에 수지층을 박막화할 수 있고, 비용면에서도 유리하다.
- [0073] 이어서, 본 발명의 이형 필름의 제조방법의 일례를 설명한다.
- [0074] 우선, 충분히 건조된 폴리에스테르를 압출기에 공급하고, 충분히 가소화되어 유동성을 나타내는 온도 이상으로 용융하고, 필요에 따라서 선택된 필터를 통과시키며, 그 후 T다이를 통해서 시트 형상으로 압출한다. 이 시트를 폴리에스테르의 유리전이온도(Tg) 이하로 온도 조절한 냉각 드럼 상에 밀착시켜서 미연신 필름을 얻는다.
- [0075] 얻어진 미연신 필름을 2축 연신하여 2축 배향시킨다. 연신방법으로는 특별하게 한정되지는 않지만, 순차 2축 연신법이나 동시 2축 연신법을 이용하여 폴리에스테르 필름을 제조할 수 있다.
- [0076] 본 발명의 이형 필름은 상기 폴리에스테르 필름의 제조공정 중에 수지층 형성용 액상물을 도포하고, 폴리에스테르 필름과 함께 건조, 연신 및 열처리함으로써 제조된다.
- [0077] 동시 2축 연신법에서는 미연신 필름에 상기 액상물을 도포, 건조한 뒤, 폴리에스테르의 Tg~Tg보다 50℃ 높은 온도의 범위에서, 길이 및 폭 방향으로 각각 2~4배 정도의 연신 배율이 되도록 2축 연신한다. 동시 2축 연신기에 안내하기 전에 미연신 필름에 1.2배 정도까지의 예비 종연신을 실시하여 두어도 좋다.
- [0078] 또한, 순차 2축 연신법에서는 미연신 필름을 롤, 적외선 등으로 가열하여 길이 방향으로 연신해서 종연신 필름을 얻는다. 연신은 2개 이상의 롤 주축차를 이용하여 폴리에스테르의 Tg~Tg보다 40℃ 높은 온도의 범위에서 2.5~4.0배로 하는 것이 바람직하다. 종연신 필름은 계속해서 연속적으로 폭 방향으로 횡연신, 열고정, 열이완의 처리를 순차적으로 실시해서 2축 배향 필름으로 한다. 횡연신은 폴리에스테르의 Tg~Tg보다 40℃ 높은 온도에서 개시하고, 최고 온도는 폴리에스테르의 용점(Tm)보다 (100~40)℃ 낮은 온도인 것이 바람직하다. 횡연신의 배율은 최종적인 필름의 요구 물성에 의존해 조정되지만, 3.5배 이상, 또한 3.8배 이상으로 하는 것이 바람직하고, 4.0배 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 길이 방향과 폭 방향으로 연신 후, 또한 길이 방향 및/또는 폭 방향으로 재연신함으로써 필름의 탄성율을 높이거나 치수 안정성을 높이거나 할 수도 있다.
- [0079] 상기 순차 2축 연신법으로 이형 필름을 제조할 경우에는 미연신 필름에 액상물을 도포하고나서 종연신, 횡연신하는 방법과, 종연신 필름에 액상물을 도포하여 횡연신하는 방법이 있다. 간편함이나 조업상의 이유로부터 후자의 방법이 바람직하다.
- [0080] 연신에 계속해서, 폴리에스테르의 Tm보다 (50~10)℃ 낮은 온도에서 수초간의 열고정 처리를 행하고, 열고정 처리와 동시에 필름 폭 향으로 2~10%의 이완을 하는 것이 바람직하다. 열고정 처리 후 필름의 Tg 이하로 냉각하여 수지층이 형성된 2축 연신 필름을 얻는다.
- [0081] 상기 제조방법에 의해서 기재의 폴리에스테르 필름이 1층의 층으로 이루어지는 단층의 필름이 얻어지지만, 기재의 폴리에스테르 필름은 2층 이상의 층을 적층해서 이루어지는 다층 구조를 갖는 것이 바람직하다. 폴리에스테르 필름을 다층 구조로 함으로써 폴리에스테르 필름의 각각의 면의 표면 거칠기를 독립적으로 제어할 수 있다.

- [0082] 기재 폴리에스테르 필름으로서 다층 필름을 사용할 경우, 다층 필름의 외층 중 수지층이 형성되는 층은 상기 조면화 물질을 함유하지 않는 것이 바람직하다. 수지층이 형성되는 층에 조면화 물질을 함유시키지 않음으로써 수지층과의 계면 및 수지층 표면에 조면화 물질이 블리드아웃할 일이 없어 수지층과 기재 필름의 밀착성 저하나, 박리시의 피착체 오염을 막을 수 있다.
- [0083] 다층 구조를 갖는 필름은, 상기 제조방법에 있어서 각각의 층을 구성하는 폴리에스테르를 각각 용융하여 복층 다이스를 이용하여 압출하고, 고화 전에 적층 용착시킨 후 2축 연신, 열고정하는 방법이나, 2종 이상의 폴리에스테르를 각각 용융, 압출해서 각각 필름화하고, 미연신 상태에서 또는 연신 후에 그것들을 적층 용착시키는 방법 등에 의해 제조할 수 있다. 프로세스의 간편성으로부터 복층 다이스를 사용하여 고화 전에 적층 용착시키는 것이 바람직하다.
- [0084] 본 발명의 이형 필름은 점착 재료에 대한 양호한 이형성을 갖고 있기 때문에 수지층 상에 점착 재료를 적층함으로써 적층체로 할 수 있다.
- [0085] (실시예)
- [0086] 이하에 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이것들에 의해 한정되는 것은 아니다. 변성 폴리올레핀 수지나 그 수성 분산체, 이형 필름의 특성은 하기의 방법으로 측정했다.
- [0087] (1) 변성 폴리올레핀 수지의 구성
- [0088] 오르토디클로로벤젠(d_4)을 용매로 하고, 120℃에서 $^1\text{H-NMR}$ 분석(바리안사제 GEMINI2000/300, 300MHz)을 행해 구했다.
- [0089] (2) 수성 분산체의 유기용제 함유율
- [0090] 시마즈 세이사쿠쇼사제 가스 크로마토그래피 GC-8A를 사용하고, 수성 분산체 또는 수성 분산체를 물로 희석한 것을 직접 장치 내에 투입하여 유기용제의 함유율을 구했다. 검출한계는 0.01질량%이었다.
- [0091] 가스 크로마토그래피의 상세 조건은 하기와 같다.
- [0092] 검출기: FID, 캐리어 가스: 질소, 칼럼 충전물질: PEG-HT(5%)-Uniport HP(60/80메쉬)(지엘 사이언스사제), 칼럼 사이즈: 직경 3mm×3m, 시료 투입 온도(인젝션 온도): 180℃, 칼럼 온도: 80℃, 내부 표준물질: n-부탄올.
- [0093] (3) 수성 분산체의 고형분 농도
- [0094] 수성 분산체를 적당량 칭량하고, 이것을 150℃에서 잔존물(고형분)의 질량이 항량에 도달할 때까지 가열하여 고형분 농도를 구했다.
- [0095] (4) 폴리올레핀 수지 입자의 수평균 입자지름
- [0096] 니키소사제 마이크로트랙 입도분포계 UPA150(MODEL No. 9340, 동적 광산란법)을 사용하여 수평균 입자지름을 구했다. 또한, 입자지름 산출에 사용하는 수지의 굴절율은 1.50으로 했다.
- [0097] (5) 고무계 점착제 박리강도
- [0098] 이형 필름의 수지층측에 폭 24mm, 길이 150mm의 점착 테이프(니치반사제 LP-24/고무계 점착제)를 고무 롤로 압착해서 시료로 했다. 시료를 금속판/고무판/시료/고무판/금속판의 형태로 끼우고, 2kPa 하중, 70℃의 분위기에서 20시간 방치하고, 그 후 30분 이상 냉각해서 상온으로 되돌려 박리강도 측정용 시료를 얻었다. 박리강도 측정용 시료의, 점착 테이프와 이형 필름의 박리강도를 25℃의 항온실에서 인장시험기(인테스코사제 정밀 만능재료 시험기 2020형)로 측정했다. 박리각도는 180°, 박리속도는 300mm/분으로 했다.
- [0099] (6) 아크릴계 점착제 박리강도
- [0100] 이형 필름의 수지층측에 폭 50mm, 길이 150mm의 폴리에스테르 점착 테이프(니토텐코사제 No.31B/아크릴계 점착제)를 고무 롤로 압착해서 시료로 했다. 시료를 금속판/고무판/시료/고무판/금속판의 형태로 끼우고, 2kPa 하중, 70℃의 분위기에서 20시간 방치하고, 그 후 30분 이상 냉각해서 상온으로 되돌려 박리강도 측정용 시료를 얻었다. 박리강도 측정용 시료의, 점착 테이프와 이형 필름의 박리강도를 25℃의 항온실에서 인장시험기(인테스코사제 정밀 만능재료 시험기 2020형)로 측정했다. 박리각도는 180°, 박리속도는 300mm/분으로 했다.
- [0101] (7) 잔류 점착물

- [0102] 상기 (6) 아크릴계 접착제 박리강도의 시험에 의해 이형 필름 표면으로부터 박리한 폭 50mm, 길이 150mm의 폴리에스테르 접착 테이프(니토텐코사제 No.31B/아크릴계 접착제)를, 2축 연신 폴리에스테르 수지 필름(유니띠까사제 「엠블렛(EMBLET) PET-12」, 두께 12 μ m)의 코로나 처리면에 붙이고, 2kPa 하중, 실온에서 20시간 방치했다. 그 후에 폴리에스테르 접착 테이프와 2축 연신 폴리에스테르 수지 필름의 박리강도를 25 $^{\circ}$ C의 항온실에서 인장시험기(인테스코사제 정밀 만능재료 시험기 2020형)로 측정했다. 박리각도는 180 $^{\circ}$, 박리속도는 300mm/분으로 했다. 이 측정에 의해 얻어진 박리강도를 F1이라고 했다.
- [0103] 한편, 2축 연신 폴리에스테르 수지 필름(유니띠까사제 「엠블렛 PET-12」, 두께 12 μ m)의 코로나 처리면에 폭 50mm, 길이 150mm의 미사용의 폴리에스테르 접착 테이프(니토텐코사제 No.31B/아크릴계 접착제)를 붙이고, 2kPa 하중, 실온에서 20시간 방치했다. 그 후에 폴리에스테르 접착 테이프와 2축 연신 폴리에스테르 수지 필름의 박리강도를, 25 $^{\circ}$ C의 항온실에서 인장시험기(인테스코사제 정밀 만능재료 시험기 2020형)로 측정(박리각도는 180도, 박리속도는 300mm/분)하고, 얻어진 박리강도를 F2라고 했다.
- [0104] 얻어진 박리강도 F1, F2로부터 하기 식을 이용하여 잔류 접착률을 얻었다.
- [0105] 잔류 접착률(%)=(F1/F2) \times 100
- [0106] (8) 접촉각
- [0107] 얻어진 이형 필름을 권취한 물을 40 $^{\circ}$ C 환경 하에서 3일간 정치했다. 처리 종료 후 냉각하여 표층의 필름을 제거하고, 권심으로부터 50mm 위치의 이형 필름의 수지층측 표면과 그 반대면에 대해서 각각 물에 대한 접촉각을 액적법에 의해 측정했다. 즉, 20 $^{\circ}$ C 65%RH 환경 하에서 교와 케이텐 카가쿠사제 접촉각계 CA-D를 이용하여 순수가 직경 2.0mm인 물방울을 만들도록 적하하고, 10초 후의 접촉각을 측정했다. 5회의 측정의 평균치를 채용했다.
- [0108] 수지층 형성용 액상물을 조제하기 위한 변성 폴리올레핀 수지 수성 분산체는 이하의 방법에 의해 제조했다.
- [0109] <폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지 P-1의 제조>
- [0110] 프로필렌-부텐-에틸렌 삼원 공중합체[홀스 재팬사제 베스트플라스트 708, 프로필렌/부텐/에틸렌=64.8/23.9/11.3(질량%)] 280g을, 4구 플라스크 내 질소분위기 하에서 가열 용융시킨 후, 계내 온도를 170 $^{\circ}$ C로 유지해서 교반 하, 불포화 카르복실산으로서 무수 말레산 32.0g과 라디칼 발생제로서 디쿠밀퍼옥시드 6.0g을 각각 1시간 걸쳐서 첨가하고, 그 후 1시간 반응시켰다. 반응 종료 후 얻어진 반응물을 다량의 아세톤 중에 투입하여 수지를 석출시켰다. 이 수지를 또한 아세톤으로 수회 세정하여 미반응의 무수 말레산을 제거한 후, 감압 건조기 내에서 감압 건조하여 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지 P-1을 얻었다.
- [0111] <폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지 P-2의 제조>
- [0112] 프로필렌-에틸렌 공중합체[프로필렌/에틸렌=81.8/18.2(질량%), 중량 평균 분자량 85,000] 280g을, 4구 플라스크 내 질소분위기 하에서 가열 용융시킨 후, 계내 온도를 180 $^{\circ}$ C로 유지해서 교반 하, 불포화 카르복실산으로서 무수 말레산 35.0g과 라디칼 발생제로서 디-t-부틸퍼옥사이드 6.0g을 각각 2시간 걸쳐서 첨가하고, 그 후 1시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 얻어진 반응물을 다량의 아세톤 내에 투입하여 수지를 석출시켰다. 이 수지를 또한 아세톤으로 수회 세정하여 미반응의 무수 말레산을 제거한 후, 감압 건조기 내에서 감압 건조해서 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지 P-2를 얻었다.
- [0113] [폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지 수성 분산체 E-1의 제조]
- [0114] 히터가 부착된 밀폐할 수 있는 내압 1리터 용량 유리용기를 구비한 교반기 를 이용하여, 60.0g의 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지(P-1)와, 45.0g의 에틸렌글리콜-n-부틸에테르(Bu-EG, 비점 171 $^{\circ}$ C)와, 6.9g의 N,N-디메틸에탄올아민(DMEA, 비점 134 $^{\circ}$ C, 수지 중의 무수 말레산 성분의 카르복실기에 대하여 1.0배 당량)과, 188.1g의 증류수를 상기의 유리용기 내에 투입하여 교반 날개의 회전속도를 300rpm으로 해서 교반했다. 그렇게 한 결과, 용기 저부에는 수지의 침전은 확인되지 않고, 부유 상태로 되어 있는 것이 확인되었다. 그래서 이 상태를 유지하면서 10분 후에 히터의 전원을 넣어 가열했다. 그리고 계내 온도를 140 $^{\circ}$ C로 유지해서 60분간 더 교반했다. 그 후에, 공냉으로 회전속도 300rpm인 상태로 교반하면서 실온(약 25 $^{\circ}$ C)까지 냉각했다. 또한, 300메쉬의 스테인리스제 필터(선지름 0.035mm, 평직)로 가압 여과(공기압 0.2MPa)함으로써 유백 황색의 균일한 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지 수성 분산체 E-1을 얻었다. 또한, 필터 상에는 잔존 수지는 거의 없었다.
- [0115] [폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지 수성 분산체 E-2의 제조]
- [0116] 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지로서 P-2를 사용했다. 그것 이외에는 수성 분산체 E-1과 마찬가지로의 방법

으로 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지 수성 분산체 E-2를 얻었다.

- [0117] [폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지 수성 분산체 E-3의 제조]
- [0118] 250g의 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지 수성 분산체 E-1과 90g의 증류수를 0.5L의 2구 둥근바닥 플라스크에 투입하고, 메커니컬 스테러와 리비히형 냉각기를 설치한 다음, 플라스크를 오일베스에서 가열해 가서 수성 매체를 증류 제거했다. 약 90g의 물과 Bu-EG를 증류 제거한 시점에서 가열을 종료하고, 실온까지 냉각했다. 냉각 후, 플라스크 내의 액상 성분을 300메쉬의 스테인리스제 필터(선지름 0.035mm, 평직)로 가압 여과(공기압 0.2MPa)함으로써 유백색의 균일한 폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지 수성 분산체 E-3을 얻었다. 이 수성 분산체에 있어서의 유기용제의 함유율은 2질량%이었다.
- [0119] [폴리에틸렌계 변성 폴리올레핀 수지 수성 분산체 E-4의 제조]
- [0120] 히터가 부착된 밀폐할 수 있는 내압 1리터 용량 유리용기를 구비한 교반기 를 이용하여, 60.0g의 무수 말레산 변성 폴리올레핀 수지(알케마사제 분다인(BONDINE) LX-4110)와, 90.0g의 이소프로판올(IPA)과, 3.0g의 트리에틸 아민(TEA)과, 147.0g의 증류수를 상기 유리용기 내에 투입하여 교반 날개의 회전속도를 300rpm으로 했다. 그리고 계내 온도를 140~145℃로 유지해서 30분간 교반했다. 또한, 수욕에 담구어서 회전속도 300rpm인 상태로 교반하면서 실온(약 25℃)까지 냉각한 후, 300메쉬의 스테인리스제 필터(선지름 0.035mm, 평직)로 가압 여과(공기압 0.2MPa)하고, 유백색의 균일한 폴리에틸렌계 변성 폴리올레핀 수지 수성 분산체 E-4를 얻었다.
- [0121] [폴리에틸렌계 변성 폴리올레핀 수지 수성 분산체 E-5의 제조]
- [0122] 히터가 부착된 밀폐할 수 있는 내압 1리터 용량 유리용기를 구비한 교반기 를 이용하여 60.0g의 무수 말레산 변성 폴리올레핀 수지(알케마사제 분다인 HX-8210), 90.0g의 IPA, 3.0g의 TEA 및 147.0g의 증류수를 유리용기 내에 투입했다. 그리고, 교반 날개의 회전속도를 300rpm으로 하고, 계내 온도를 140~145℃로 유지하여 30분간 교반했다. 그 후에 수욕에 담구어서 회전속도 300rpm인 상태로 교반하면서 실온(약 25℃)까지 냉각했다.
- [0123] 얻어진 수성 분산체와 180g의 증류수와 3.0g의 DMEA를 0.5L의 2구 둥근바닥 플라스크에 투입하고, 메커니컬 스테러와 리비히형 냉각기를 설치한 뒤에 플라스크를 오일베스에서 가열해 가서 수성 매체를 증류 제거했다. 약 180g의 물과 IPA를 증류 제거한 시점에서 가열을 종료, 실온까지 냉각했다. 냉각 후, 플라스크 내의 액상 성분을 300메쉬의 스테인리스 필터(선지름 0.035mm, 평직)로 가압 여과(공기압 0.2MPa)함으로써 폴리에틸렌계 변성 폴리올레핀 수지 수성 분산체 E-5를 얻었다.
- [0124] [폴리에틸렌계 변성 폴리올레핀 수지 수성 분산체 E-6의 제조]
- [0125] 히터가 부착된 밀폐할 수 있는 내압 1리터 용량 유리용기를 구비한 교반기 를 이용하여 60.0g의 아크릴산 폴리올레핀 수지(다우케미컬사제 프리마코르(PRIMACOR) 5980I), 16.8g의 TEA, 및 223.2g의 증류수를 유리용기 내에 투입했다. 그리고, 교반 날개의 회전속도를 300rpm으로 하고, 계내 온도를 140~145℃로 유지하여 30분간 교반했다. 그 후에 수욕에 담구어서 회전속도 300rpm인 상태로 교반하면서 실온(약 25℃)까지 냉각했다. 또한, 300 메쉬의 스테인리스제 필터(선지름 0.035mm, 평직)로 가압 여과(공기압 0.2MPa)하여 미백탁의 수성 분산체 E-6을 얻었다. 이 때, 필터 상에 수지는 거의 남아 있지 않았다.
- [0126] 변성 폴리올레핀 수지의 구성 및 물성, 및 얻어진 수성 분산체의 물성을 표 1에 나타낸다.

표 1

수성 분산체 종류	종류	변성 폴리올레핀 수지						고형분		수평균 입자지름		액상 매체 유기용제	
		구성(질량%)						농도 (질량%)	입자지름 (μm)	종류	함유율 (질량%)		
		프로필렌	부텐	에틸렌	무수 말레인산	아크릴산 에틸							
E-1	P-1	60.7	22.4	10.2	6.3	0	20	0.08	Bu-EG/DMEA	17			
E-2	P-2	75.4	0	16.8	7.8	0	20	0.09	Bu-EG/DMEA	17			
E-3	P-1	60.7	22.4	10.2	6.3	0	20	0.08	DMEA	2			
E-4	LX-4110	0	0	91.0	2.0	7.0	20	0.08	IPA/TEA	31			
E-5	HX-8210	0	0	91.0	3.0	6.0	20	0.06	DMEA	1			
E-6	59801	0	0	80.0	0.0	20.0	20	0.02	TEA	6			

[0127]

실시예 1

[0128]

<수지층 형성용 액상물의 조제>

[0129]

폴리프로필렌계 변성 폴리올레핀 수지 수성 분산체 E-1과, 폴리비닐알콜 수용액(니혼 사쿠비 포발사제 VC-10, 중합도: 1,000, 고형분 농도: 8질량%), 가교제로서의 옥사졸린 화합물의 수성 용액(니혼쇼쿠바이사제 에포크로스 WS-700, 고형분 농도 25질량%)을 각 성분의 고형분 비율이 표 3에 나타난 값이 되도록 혼합하여 액상물을 얻었다.

[0130]

<이형 필름의 제조>

[0131]

표 2에 나타내는 실리카 입자를 첨가한 폴리에틸렌테레프탈레이트(중합 촉매: 삼산화안티몬, 고유점도: 0.62,

[0132]

유리전이온도: 78℃, 용점: 255℃) B를 압출기 I (스크루 지름: 50mm)에, 또한 폴리에틸렌테레프탈레이트 A를 압출기 II(스크루 지름: 65mm)에 각각 투입해서 280℃로 용융 후, 각각의 용융체를 T다이의 출구에 이르기 전에 층상으로 합류 적층시켰다. 층의 두께비(I/II)가 4/6으로 되고, 총두께가 380 μ m로 되도록 조정해서 T다이 출구로부터 압출하고, 급냉 고화해서 미연신 필름을 얻었다. 이 미연신 시트를 롤식 종연신기로 85℃의 조건 하, 3.5배로 연신했다.

[0133] 이어서, 상기의 방법으로 조제한 수지층 형성용 액상물을 압출기 I로부터의 폴리에스테르 필름층의 표면에 120 메쉬의 그라비아 롤로 5g/m²이 되도록 도포한 뒤, 50℃의 열풍건조로 20초 통과시켰다.

[0134] 그 후 연속적으로 시트의 단부를 플랫식 연신기의 클립에 파지시켜, 100℃의 조건 하에 가로 4.5배로 연신을 실시하고, 그 후에 횡방향의 이완율을 3%로 해서 230℃에서 3초간의 열처리를 실시하여 2중 2층의 폴리에스테르 필름의 편면에 수지층이 형성된 두께 25 μ m의 이형 필름을 얻었다.

[0135] 얻어진 이형 필름은 표면에 하드 크롬 도금이 실시된 접압 롤(최대 높이 SRmax가 7 μ m)을 이용하여 외경이 10.5 cm인 지관 상에 폭 800mm, 권취 장력 118N/m, 권취 접압 118N/m, 권취 속도 100m/분의 조건에서 길이 500m의 롤에 권취했다. 접압 롤의 마찰계수는 0.3이며, 필름의 파지 각도는 120° 로 했다.

표 2

		실리카 입자	
		입경	첨가량
		(μ m)	(wt%)
폴리에틸렌 테레프탈레이트	A	2.3	0.07
	B	1.2	0.05
	C	0.6	0.05
	D	—	0

[0136]

[0137] 실시예 2~15, 비교예 4~9

[0138] 폴리에스테르 필름을 2중 3층으로 하는 경우에는 층의 두께비(I/II/I)를 2/6/2로 변경하고, 폴리에스테르 필름을 단층으로 하는 경우에는 층의 두께비(I/II)를 10/0으로 변경하고, 또한 필름의 각 층을 형성하는 수지의 종류나 수지층 형성용 액상물의 조성을 표 3에 기재된 것으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 같은 조작을 행해서 이형 필름을 얻었다.

[0139] 비교예 1

[0140] 실시예 1에서 조제한 수지층 형성용 액상물을 2중 연신 폴리에스테르 필름(유니따까사제 엠블렛 PET-38, 두께 38 μ m)의 코로나 처리면에 메이어 바를 이용하여 도포한 후, 120℃에서 30초간 건조시켜서 두께 0.5 μ m의 수지층을 필름 상에 형성시킨 뒤, 50℃에서 2일간 에이징을 행함으로써 이형 필름을 얻었다.

[0141] 비교예 2~3

[0142] 수지층 형성용 액상물의 조성을 표 3에 기재된 조성으로 변경한 것 이외에는 비교예 1과 같은 조작을 행해서 이형 필름을 얻었다.

[0143] 실시예 1~15, 비교예 1~9에서 사용한 수지층 형성용 액상물의 조성 및 이형 필름의 특성을 표 3에 나타낸다.

표 3

비교예	폴리에스테르 필름				수지층 형성용 액상물				이행 필름 특성								
	종류	중형성용 수지의 종류		면성 폴리올레핀 수지 조성 분산체	고형분 농도 (%)	예상물 도포 후의 연신율	수지층 두께 (μm)	수지층면		접촉각 (°)	반대면 접촉각 (°)	아크릴계 점착제 점착률 (%)					
		수지층 조성	중형성용 수지의 종류					고무계 점착제	아크릴계 점착제								
실시예	1	2중 2중	B	—	E-1	폴리프로필렌계	10	50	8	유	0.09	3.94	2.51	92.2	70.8	84	
	2	2중 2중	B	—	A	E-1	폴리프로필렌계	10	10	6	유	0.05	3.88	2.30	93.4	67.4	87
	3	2중 2중	B	—	A	E-1	폴리프로필렌계	10	300	10	유	0.11	4.87	3.57	87.6	63.6	83
	4	2중 2중	B	—	A	E-1	폴리프로필렌계	10	1000	8	유	0.09	4.92	3.20	91.6	66.6	81
	5	2중 2중	B	—	A	E-1	폴리프로필렌계	10	1500	8	유	0.09	5.67	4.50	93.4	63.8	82
	6	2중 2중	B	—	A	E-2	폴리프로필렌계	10	50	8	유	0.09	3.54	2.12	95.8	68.1	88
	7	2중 2중	B	—	A	E-2	폴리프로필렌계	10	100	8	유	0.09	3.65	2.20	93.6	64.9	85
	8	2중 2중	B	—	A	E-3	폴리프로필렌계	10	50	8	유	0.09	4.12	2.20	94.1	65.3	83
	9	2중 2중	C	—	A	E-1	폴리프로필렌계	5	50	6	유	0.05	4.19	2.78	88.4	71.1	82
	10	2중 2중	C	—	A	E-1	폴리프로필렌계	50	50	15	유	0.17	4.68	3.46	87.2	67.1	85
	11	2중 2중	D	—	A	E-1	폴리프로필렌계	10	50	8	유	0.09	4.28	2.51	90.7	68.2	83
	12	2중 3중	A	D	A	E-1	폴리프로필렌계	1	50	8	유	0.09	3.95	2.43	94.5	61.3	82
	13	2중 3중	A	D	A	E-1	폴리프로필렌계	5	0	8	유	0.09	4.18	2.64	95.7	62.7	81
	14	2중 3중	A	D	A	E-1	폴리프로필렌계	10	50	8	유	0.09	4.31	2.49	95.2	58.1	84
	15	단중	A	A	A	E-1	폴리프로필렌계	10	50	8	유	0.09	4.25	2.46	94.0	59.1	83
비교예	1	단중	A	A	E-1	폴리프로필렌계	10	50	8	무	0.5	3.91	2.48	93.4	78.0	72	
	2	단중	A	A	E-1	폴리프로필렌계	10	300	10	무	0.5	4.76	3.50	91.4	83.4	71	
	3	단중	A	A	E-2	폴리프로필렌계	10	50	8	무	0.5	4.02	2.12	90.2	81.6	72	
	4	2중 2중	B	—	A	E-4	폴리에틸렌계	10	40	8	유	0.09	2.58	1.18	89.5	64.5	91
	5	2중 2중	B	—	A	E-4	폴리에틸렌계	5	200	8	유	0.09	2.84	1.35	91.9	68.1	93
	6	2중 2중	B	—	A	E-5	폴리에틸렌계	5	40	8	유	0.09	2.76	1.37	89.4	65.3	90
	7	2중 2중	B	—	A	E-6	폴리에틸렌계	5	40	10	유	0.11	4.88	3.80	92.1	66.9	77
	8	2중 2중	B	—	A	E-1	폴리프로필렌계	0	0	8	유	0.09	5.12	3.86	92.4	67.1	69
	9	2중 3중	A	D	A	E-1	폴리프로필렌계	100	50	8	유	0.09	—	—	—	—	—

* 면성 폴리올레핀 수지 100점량부에 대한 점량부

[0145] 실시예 1~15에서 얻어진 이행 필름은 수지층과 고무계 점착제 사이의 박리강도가 3.0N/cm를 초과하고 있어 충분한 밀착성을 갖는 것이며, 또한 수지층에 붙인 후의 아크릴계 점착제는 잔류 점착률이 80% 이상이어서 수지층 성분이 점착 재료로 이행하기 어려운 것이며, 롤 형상으로 감아도 수지층이 형성된 면의 반대면에 있어서의 물의 접촉각이 80° 이하여서 수지층에 의해 오염될 일이 없는 것이었다.

[0146] 한편, 비교예 1~3에서 얻어진 이행 필름은 수지층이 오프라인에서의 도포(포스트 코팅)에 의해 형성된 것이기 때문에, 수지층의 성분이 점착 재료로 이행하기 쉬워 수지층에 붙인 후의 아크릴계 점착제는 잔류 점착률이 낮은 것이며, 롤 형상으로 감으면 수지층이 형성된 면의 반대면에는 수지층에 의한 오염이 보였다.

[0147] 비교예 4~6에서 얻어진 이행 필름은 수지층을 구성하는 올레핀 성분이 폴리에틸렌계이기 때문에 수지층과 고무계 점착제 사이의 박리강도가 낮은 것이었다.

- [0148] 또한, 비교예 7~8에서 얻어진 이형 필름은 수지층이 본 발명에서 규정하는 구성이 아니기 때문에 수지층의 성분이 점착 재료로 이행하기 쉽고, 수지층에 붙인 후의 아크릴계 점착제는 잔류 점착률이 낮은 것이었다.
- [0149] 비교예 9에서 얻어진 이형 필름은 수지층에 있어서의 가교제의 함유량이 많기 때문에 부착한 점착 재료를 박리하는 것이 곤란했다.