

(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
2016 年 12 月 29 日(29.12.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/208286 A1

- (51) 国際特許分類:
B44C 1/17 (2006.01) *B32B 27/36* (2006.01)
B29C 45/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/063869
- (22) 国際出願日: 2016 年 5 月 10 日(10.05.2016)
- (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 2015-124300 2015 年 6 月 20 日(20.06.2015) JP
- (71) 出願人: 三菱樹脂株式会社 (MITSUBISHI PLASTICS, INC.) [JP/JP]; 〒1008252 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 村中 達也 (MURANAKA, Tatsuya); 〒5210234 滋賀県米原市井之口 3 4 7 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 Shiga (JP). 植田 将史 (UEDA, Masashi); 〒5210234 滋賀県米原市井之口 3 4 7 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 Shiga (JP). 舟津 良亮 (FUNATSU, Ryosuke); 〒5210234 滋賀県米原市井之口 3 4 7 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 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 岡田 数彦 (OKADA, Kazuhiko); 〒1020073 東京都千代田区九段北一丁目 1 0 番 1 号 九段勤業ビル 6 階 岡田国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: MOLD RELEASE POLYESTER FILM FOR SIMULTANEOUS MOLDING AND TRANSFER

(54) 発明の名称: 成型同時転写用離型ポリエステルフィルム

(57) Abstract: Provided is a mold release polyester film for simultaneous molding and transfer, which has excellent gloss, is free from the occurrence of blocking during a processing step of a transfer sheet, and has a function that enables smooth separation at the interface between a mold release layer and a print layer, while maintaining uniform gloss of the surface of a molded article during a transfer sheet separation step after simultaneous molding and transfer. This mold release polyester film for simultaneous molding and transfer has a mold release layer on at least one surface of a multilayer polyester film which is composed of at least three layers, and wherein inert particles contained in both outermost layers have a pore volume of 1.40 ml/g or less. The maximum height of the profile (SRT) of the surface of the mold release layer is 1,700 nm or more; the gloss at 60° of the surface of the mold release layer in the machine direction (MD) is 155% or more; the peel strength (A) of the surface of the mold release layer before heating is 2,000 mN/cm or less; the peel strength (B) of the surface of the mold release layer after heating at 100°C is 2,500 mN/cm or less; and the difference between peel strengths before and after the heating, namely (B - A) is 2,000 mN/cm or less.

(57) 要約: 光沢性に優れ、かつ転写シートの加工工程でブロッキングが発生せず、さらに成型同時転写加工後の転写シート剥離工程において、成型品表面の均一な光沢性を維持したまま、離型層と印刷層との界面で円滑に剥離できる機能を有する成型同時転写用離型ポリエステルフィルムを提供する。少なくとも 3 層から成り、両最外層に含まれる不活性粒子の細孔容積が 1.40 ml/g 以下である積層ポリエステルフィルムの少なくとも片面に離型層を有し、当該離型層表面の最大高さ (SRT) が 1700 nm 以上であり、離型層表面のフィルム長手方向 (MD) の 60° 光沢度が 155% 以上であり、離型層表面の加熱前剥離力 (A) が 2000 mN/cm 以下であり、100°C 加熱後の離型層表面の剥離力 (B) が 2500 mN/cm 以下であり、加熱前後の剥離力の差 (B - A) が 2000 mN/cm 以下である。

WO 2016/208286 A1

明 細 書

発明の名称： 成型同時転写用離型ポリエステルフィルム

技術分野

[0001] 本発明は、電気製品や自動車部品などの樹脂成型品を装飾するために用いられる成型同時転写シートの基材フィルムとして有用な成型同時転写用離型ポリエステルフィルムに関するものである。

背景技術

[0002] 従来より、電化製品や自動車部品等の曲面を有するプラスチック成型品の加飾方法の一つとして、成型と同時に転写印刷を施す、いわゆるインモールド成型法が広く利用されている。インモールド成型法とは、予め、離型層、表面保護層、印刷層、接着層等からなる印刷層を基材フィルムの上に積層させた転写シートを作成し、プラスチックの射出成型時の熱と圧力を利用して転写印刷する方法である。

[0003] 近年、成型品の意匠性の向上を背景として、基材フィルムに対して、成型品の印刷鮮明度を向上させるため、高光沢性を持つ基材フィルムの要求がある。

[0004] 高光沢性発現のため、基材フィルム表面に添加する粒子を小さくしたり、添加粒子濃度を低下させたりすることで、基材フィルム表面を平滑化させる方法が知られている（特許文献1参照）。しかし、印刷層加工工程において転写シートとしてロール状に巻き取った際、フィルムの平滑化により非加工面と加工面とがブロッキングを起こすことがある。

[0005] 耐ブロッキング性を付与させるために、フィルム表層に添加する粒子を大きくしたり、添加粒子濃度を高めたりしてフィルム表面を粗くするといった方法が知られている（特許文献2参照）。しかしこの場合、フィルムの粗面化により光沢性が低下して、精細な印刷が困難になる。

[0006] また、転写シートは成型転写後に離型層面と印刷層面との間で剥がされ、分離される。

すなわち、成型転写後に印刷層は成型品の表面に接着して製品として取り出され、離型層は基材フィルムの表面に密着した状態で製品から取り除かれる。

[0007] 従来の転写シートでは、離型層と基材フィルムとの密着力が不十分である、あるいは、離型層と印刷層との離型性が不十分である場合が多く、成型転写後の転写シート剥離工程で、離型層面と基材フィルム面との間で剥離が生じて、離型層が印刷層と共に成型品の表面に残ってしまうことがある（特許文献3参照）。

[0008] 離型層と基材フィルムの密着力を改良するため、基材フィルムと離型層との間に易接着層を設け、基材フィルムと離型層との密着性を改良する方法が採られている。しかし、易接着層を構成する樹脂は、良好な接着特性を得ようとする往々にして、耐溶剤性の低いものを使用する傾向にある。このため、離型層を塗工する際、溶剤によって溶解する、或いは、軟らかくなった易接着層が離型層塗工具により部分的に剥ぎ取られ、離型層と基材フィルムとの接着強度が低下する等の課題があった。また、易接着層を積層したフィルムはフィルム同士が粘着し易く、耐ブロッキング性が劣り、このフィルム上にさらに離型層を設ける際、ハンドリング性に劣る場合があった（特許文献3参照）。

[0009] 一方、離型層面と印刷層面との離型性を高くしすぎると、印刷層が離型層から剥がれやすくなり、金型に付着したり、ブロッキングを起こして転写シートの印刷層とは反対面に転移したり、印刷層等の積層加工や転写加工の途中など、本来、剥離する必要のない場面において、容易に剥がれる場合があった。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2006-264135号公報

特許文献2：特開2007-268708号公報

特許文献3：特開2006-187951号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その解決課題は、光沢性に優れ、かつ転写シートの加工工程でブロッキングが発生せず、さらに成型同時転写加工後の転写シート剥離工程において、成型品表面の均一な光沢性を維持したまま、離型層と印刷層との界面で円滑に剥離できる機能を有する成型同時転写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

- [0012] 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によれば、上記課題を容易に解決できることを見だし、本発明を完成するに至った。
- [0013] すなわち、本発明の要旨は、少なくとも3層から成り、両最外層に含まれる不活性粒子の細孔容積が 1.40 ml/g 以下である積層ポリエステルフィルムの片面に離型層を有し、当該離型層表面の最大高さ（ $S R t$ ）が 1700 nm 以上であり、離型層表面のフィルム長手方向（MD）の 60° 光沢度が 155% 以上であり、離型層表面の加熱前剥離力（A）が 2000 mN/cm 以下であり、 100°C 加熱後の離型層表面の剥離力（B）が 2500 mN/cm 以下であり、加熱前後の剥離力の差（ $B - A$ ）が 2000 mN/cm 以下であることを特徴とする成型同時転写用離型ポリエステルフィルムに存する。

発明の効果

- [0014] 本発明によれば、精細な印刷に優れ、転写シートの加工工程でブロッキング等の不具合が起こりにくい成型同時転写用離型ポリエステルフィルムを提供することができ、本発明の工業的価値は非常に大きい。

発明を実施するための形態

- [0015] 積層ポリエステルフィルムを構成するポリエステルは、ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸が好ましく、これらのほかに公知のジカルボン酸の

一種以上を、共重合成分として含んでいてもよい。また、ジオール成分としては、エチレングリコールが好ましく、これらのほかに公知のジオールの一種以上を、共重合成分として含んでいてもよい。

[0016] 重合触媒としては、従来から公知の材料を用いることが出来る。例えば、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン等のアンチモン化合物やゲルマニウム化合物やチタン化合物が挙げられる。

[0017] 積層ポリエステルフィルムの両最外層には、作業性向上のために不活性粒子を含有させることが必要であり、好ましくは非晶質シリカ粒子を使用するのがよい。

[0018] 非晶質シリカ粒子の細孔容積は、 1.40 ml/g 以下であり、好ましくは 1.30 ml/g 以下である。細孔容積が 1.40 ml/g より大きいとフィルムの延伸工程での粒子の変形が大きく、フィルム表面の突起高さが小さくなるため、巻き特性が悪化する。また、印刷層加工工程で転写シートがロールに巻き取られた際、フィルムの平滑化により表面保護層や印刷層等とブロッキングするようになる。

[0019] 不活性粒子は、上述の非晶質シリカ粒子の他に、本発明の主旨を損なわない範囲において、無機粒子、有機塩粒子や架橋高分子粒子を添加しても良い。これら一連の粒子は、必要に応じて2種類以上を併用してもよい。

[0020] また、用いる粒子の平均粒径は、通常 $5 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲である。平均粒径が $5 \mu\text{m}$ を超える場合には、フィルム表面粗度が粗くなりすぎて、転写する成型面の表面形状に影響を与える場合がある。平均粒径が $0.01 \mu\text{m}$ 未満では、表面粗度が小さすぎて、十分な易滑性が得られない場合がある。

[0021] 粒子含有量は、通常5重量%以下、好ましくは $0.0003 \sim 3$ 重量%の範囲である。粒子含有量が5重量%を超えて添加する場合にはフィルムの透明性が不十分な場合がある。一方、粒子含有量が 0.0003 重量%未満の場合には、フィルムの易滑性が不十分な場合がある。

[0022] ポリエステル中に粒子を添加する方法としては、特に限定されるものでは

なく、従来公知の方法を採用しうる。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、重縮合反応を進めてもよい。

[0023] 積層ポリエステルフィルム中には、上述の粒子以外に必要なに応じて従来公知の酸化防止剤、帯電防止剤、熱安定剤、潤滑剤、染料、顔料等を添加することができる。

[0024] 積層ポリエステルフィルムは、少なくとも3層から成るが、それ以上の多層構成のフィルムであってもよい。

[0025] 本発明の離型ポリエステルフィルムは、前記の積層ポリエステルフィルムの片面に離型層を有する。離型層表面の最大高さ (SR_t) は 1700 nm 以上である必要がある。好ましくは 1900 nm 以上、さらに好ましくは 2100 nm 以上である。 SR_t が 1700 nm 未満の場合、表面保護層、インキ層、接着層等の印刷層加工工程で転写シートがロール状に巻き取られた際にブロッキングが発生する。

[0026] 離型層表面のフィルム長手方向 (MD) の 60° 光沢度 (%) である G_{s60° は 155% 以上である必要がある。好ましくは 160% 以上である。 G_{s60° が 155% 未満の場合は、成形品表面に転写された印刷の精細さが不十分となる。

[0027] 離型層の加熱前の剥離力 (A) は、 2000 mN/cm 以下である必要がある。好ましくは 1500 mN/cm 以下、さらに好ましくは 1000 mN/cm 以下である。加熱前の剥離力が 2000 mN/cm より数値が大きい場合、離型層に接する材料が加熱前および加熱後に剥離困難になる。

[0028] 100°C 加熱後の剥離力 (B) は、 2500 mN/cm 以下であり、好ましくは 2000 mN/cm 以下、さらに好ましくは 1500 mN/cm 以下である。加熱後の剥離力が 2500 mN/cm よりも数値が大きい場合、離型層上に積層される材料によっては、加熱加工後に剥離困難になる場合がある。

[0029] 加熱前後の剥離力の差 ($B - A$) は、剥離力調整の観点より、 2000 m

N/cm以下である必要がある。好ましくは1600mN/cm以下、さらに好ましくは1200mN/cm以下である。当該範囲を外れる場合、剥離力調整が困難になる。

[0030] 離型ポリエステルフィルムの厚さは、通常10～250 μ mであり、好ましくは10～125 μ m、さらに好ましくは10～75 μ mである。

[0031] 離型ポリエステルフィルムの離型層は、表面保護層、印刷等と接する表面に設けられ、インラインコーティングにより設けることが好ましい。

[0032] 次に、本発明のポリエステルフィルムの製造法を具体的に説明するが、本発明の構成要件を満足する限り、以下の例示のみに限定されるものではない。

[0033] まず、先に述べたポリエステル原料を使用し、ダイから押し出された熔融シートを冷却ロールで冷却固化して未延伸シートを得る方法が好ましい。この場合、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。次に得られた未延伸シートは二軸方向に延伸される。その場合、まず、前記の未延伸シートを一方向にロールまたはテンター方式の延伸機により延伸する。延伸温度は、通常70～120℃、好ましくは80～10℃であり、延伸倍率は通常2.5～7倍、好ましくは3.0～6倍である。次いで、一段目の延伸方向と直交する延伸温度は通常70～170℃であり、延伸倍率は通常3.0～7倍、好ましくは3.5～6倍である。そして、引き続き180～270℃の温度で緊張下または30%以内の弛緩下で熱処理を行い、二軸配向フィルムを得る。

[0034] さらに上述のポリエステルフィルムの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）を施すことができる。延伸と同時に塗布が可能になると共に塗布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。

[0035] 離型層の構成材料として、フッ素化合物、長鎖アルキル化合物、ワックスの中から選ばれる少なくとも1種の離型剤を含有するものである。これらの

離型剤は単独で用いてもよいし、複数使用してもよい。

[0036] フッ素化合物としては、化合物中にフッ素原子を含有している化合物である。インラインコーティングによる面状の点で有機系フッ素化合物が好適に用いられ、例えば、パーフルオロアルキル基含有化合物、フッ素原子を含有するオレフィン化合物の重合体、フルオロベンゼン等の芳香族フッ素化合物等が挙げられる。

[0037] 長鎖アルキル化合物とは、炭素数が6以上、特に好ましくは8以上の直鎖または分岐のアルキル基を有する化合物のことである。具体例としては、特に限定されるものではないが、長鎖アルキル基含有ポリビニル樹脂、長鎖アルキル基含有アクリル樹脂、長鎖アルキル基含有ポリエステル樹脂、長鎖アルキル基含有アミノ樹脂、長鎖アルキル基含有エーテル化合物、長鎖アルキル基含有四級アンモニウム塩等が挙げられる。

[0038] ワックスとしては、天然ワックス、合成ワックス等、従来から公知のワックスを用いることが出来る。

[0039] 離型層に用いら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が挙げられる。加熱転写時の耐熱性に優れて離型性が低下しないという点においてはメラミン化合物、もしくはイソシアネート化合物に分類される活性メチレンブロックイソシアネート化合物が好ましい。

[0040] 離型層形成には、塗布外観や透明性の向上、離型性のコントロールために、各種のポリマーを併用することが可能である。

[0041] 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（ポリビニルアルコール、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体等）、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレンイミン、メチルセルロース、ヒドロキシセルロース、でんぷん類等が挙げられる。これらの中でも離型性調整の点で、ポリエステル樹脂がより好ましい。

[0042] ポリエステル樹脂とは、主な構成成分として例えば、下記のような多価カ

ルボン酸および多価ヒドロキシ化合物からなるものが挙げられる。すなわち、多価カルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、フタル酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、2, 5-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸および、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸などを用いることができ、多価ヒドロキシ化合物としては、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, 6-ヘキサジオール、2-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、p-キシリレングリコールなどを用いることができる。これらの化合物の中から、それぞれ適宜1つ以上を選択し、常法の重縮合反応によりポリエステル樹脂を合成すればよい。

[0043] また、離型層のブロッキング性や滑り性改良等を目的として粒子を併用することも可能である。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。

[0044] 離型層の形成には、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、紫外線吸収剤、酸化防止剤、発泡剤、染料、顔料等を併用することも可能である。

[0045] 離型層を形成する塗布液中の全不揮発成分に対する割合として、離型剤は、通常5～97重量%の範囲、好ましくは10～90重量%の範囲、さらに好ましくは20～80重量%の範囲である。5重量%より少ない場合は十分な離型性能が得られない可能性があり、97重量%よりも多い場合は他の成分が少ないため十分な耐熱性が得られない可能性がある。

[0046] 塗布液の塗布量（乾燥後）は、通常0.001～1 g/m²、好ましくは0.005～0.5 g/m²、さらに好ましくは0.01～0.2 g/m²の範囲である。塗布量（乾燥後）が1 g/m²を超える場合は、外観あるいは透明性が悪化する場合があり、0.001 g/m²未満の場合は十分な離型性が得

られない場合がある。

- [0047] 離型層の形成方法としては、例えば、グラビアコート、リバーロールコート、ダイコート、エアドクターコート、ブレードコート、ロッドコート、バーコート、カーテンコート、ナイフコート等、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。
- [0048] 離型層が設けられていない面には、帯電防止層、接着層、オリゴマー析出防止層等の塗布層を設ける、あるいは化学処理や放電処理が施しても構わない。
- [0049] 離型ポリエステルフィルムの離型層上に、さらに表面保護層、印刷層および接着層をこの順で設ける。この様にして得られた転写シートは、成型同時転写シートとして好ましく用いることができる。
- [0050] 表面保護層は、転写の後、被転写体の最表面に位置し、その下の印刷層等を保護する役割を持つ。
- [0051] 表面保護層の素材としては、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、セルロース系樹脂、ゴム系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂共重合体等を用いることが好ましい。
- [0052] 表面保護層の形成方法としては、例えばロールコート法、グラビアコート法、コンマコート法などのコート法など従来から公知の印刷法を採用することができる。
- [0053] 印刷層の素材としては、ポリウレタン系樹脂、ビニル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリエステルウレタン系樹脂、セルロースエステル系樹脂などが好ましく用いられる。
- [0054] 印刷層の形成方法は公知の方法を用いることができる。印刷法は図柄に応じて、全面的に形成する場合も部分的に形成する場合もある。
- [0055] 接着層の素材としては、感熱接着剤あるいは感圧接着剤を用いることが好

ましい

[0056] 接着層の形成方法は公知の方法を用いることができる。例えば、ロールコート法、グラビアコート法、コンマコート法などのコート法が用いられる。

実施例

[0057] 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超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、特記しない限り、実施例および比較例中の「部」は「重量部」、「%」は「重量%」を意味する。

[0058] (1) 非晶質シリカ粒子の細孔容積：

窒素吸着測定から細孔容積を算出した
(元素分析装置「V a r i o E L 1 1 1」[E l e m e n t a r社製]
を用い測定)。

[0059] (2) 最大高さ (S R t)：

測定波長が554 nmの光干渉法によるマイクロマップ社製512の非接触式3次元粗さ計を用い、232 μ m×177 μ mの測定領域における離型層表面の最大高さS R t 値を10点平均して求めた。

[0060] (3) 60° 光沢度 (フィルム) (G s 60°)：

フィルムの幅方向の中央部より試験片を切り出し、日本電色工業(株)製V G-2000を用い、以下の方法(60度鏡面法、J I S Z-8741)で60° 光沢度 (G s 60°) を測定・算出した。入射角60°、受光角60°にセットし、離型層表面を光源側に向けた状態で、試験片が平面性を保つように(フィルムがたわまないように)セットした後、試験片をゼロキャップにて覆い、入射と受光の方向をフィルムの長手方向(MD)に合わせて、3点測定し、その3点の平均を60° 光沢度 (G s 60°) とした。

[0061] (4) 離型フィルムの加熱前剥離力の評価：

試料フィルムの離型層表面に粘着テープ(日東電工製「N o. 31 B (基材厚さ25 μ m)」)を2kgゴムローラーにて1往復圧着し、室温にて1時間放置後の剥離力を測定した。剥離力は、株式会社島津製作所製「E z g

r a p h」を使用し、引張速度300mm／分の条件下、180°剥離を行った。

[0062] (5) 離型フィルムの加熱後剥離力の評価：

試料フィルムの離型層表面に粘着テープ（日東電工製「No. 31B（基材厚さ25μm）」）を2kgゴムローラーにて1往復圧着した後、100℃のオーブン内にて1hr加熱した。その後、室温にて1時間放置後の剥離力を測定した。剥離力は、株式会社島津製作所製「Ezgraph」を使用し、引張速度300mm／分の条件下、180°剥離を行った。

[0063] (6) 離型層の耐熱性の評価（加熱剥離力差）：

加熱前後での離型層の剥離力のコントロールのし易さを考慮すると、加熱前後の剥離力を比較し、加熱剥離力差＝（加熱後剥離力－加熱前剥離力）の値を求めた。

[0064] (7) 印刷性評価：

ポリウレタン系樹脂を主成分とするグラビアインキ（大日精化工業（株）社製“ハイラミック”（登録商標）、主要溶剤：トルエン／メチルエチルケトン／イソプロピルアルコール、インキ：723B黄）を基材フィルム表面に印刷（黄色50％面積）し、50℃で乾燥させた。さらにポリウレタン系樹脂を主成分とするグラビアインキ（大日精化工業（株）社製“ハイラミック”、主要溶剤：トルエン／メチルエチルケトン／イソプロピルアルコール、インキ：701R白）をフィルム表面に印刷（白色50％面積）し、70℃で乾燥させた。印刷版は175線35μmベタ版を用いた。印刷が施されたフィルムの状態を印刷欠点、濁り、しわなどの点から以下の評価基準で目視にて観察し、判定した。AかBであれば合格レベルである。

A：非常にきれいであり、印刷欠点、しわ、濁りなど全くない。

B：比較的印刷は良好であるが、かすかな濁りや、ごくわずかのしわなどがみられる。

C：印刷の品質が悪く、印刷欠点または印刷に影響のある濁り、しわの発生がある。

[0065] (8) ブロッキング性評価：

上記(7)にて印刷を施した転写シートを同方向に4枚重ね、70℃条件下で4kg/8cm²の荷重を8時間かけた後、フィルムの状態を目視観察した。ブロッキング性の判定基準は以下のとおりである。

A：荷重をかけた8cm²の部分にのみブロッキングがある。

B：荷重をかけた8cm²の部分以外にもブロッキングがわずかに広がる。

C：荷重をかけた8cm²の部分以外にもブロッキングが大きく広がる。

[0066] (9) 成型同時転写用フィルムとしての成型性評価：

図1に示すように、上記(7)の操作にて印刷を施した転写シート(III)の上に、さらにアクリル樹脂系の接着層(IV)を設け、縦35cm、横25cm、最大深さ3cmの金型(I)を用い、IRヒーターで予備加熱後、金型内部に真空または圧空成型法により予備成型を実施した。予備成型を実施した後、樹脂を射出し、成型転写を行った。この時、成型品の表面を目視観察し、以下の基準にて判定した。

A：十分な光沢感があり、成形品の表面には凹凸等の欠陥が観察されない(実用的に問題のないレベル)。

B：光沢感が低下し、艶消し感がある(用途によっては問題のないレベル)。

C：成形品の表面が凹凸によって梨地状となり、光沢感が損なわれている(実用的に問題があるレベル)。

[0067] (10) 総合評価：

上記印刷性、ブロッキング性、成型性の各評価から、以下の基準にて判定した。

A：3項目中、Cが一つもない。

B：3項目中、2つ以上、Bがあり、Cがない。

C：3項目中、1つでもCがある。

[0068] 実施例および比較例において使用したポリエステルは、以下のようして準備したものである。

[0069] <ポリエステルI>

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0.03重量部を反応器にとり、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0.01部を添加した後、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0.3 mmHgとした。反応開始後、反応槽の攪拌動力の変化により、極限粘度が0.66 dl/g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た。得られたポリエステルIの極限粘度は0.66 dl/gで、滑剤粒径を含有しないポリエステルチップを製造した。

[0070] <ポリエステルII>

前記ポリエステルIのチップを減圧下、180℃から240℃にて固層重合し、極限粘度が0.85 dl/gで、滑剤粒径を含有しないポリエステルチップを製造した。

[0071] <ポリエステルIII>

前記ポリエステルIの製造工程において、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸、多価アルコール成分としてエチレングリコールを使用し、エステル交換反応終了後、重縮合槽に移した後、平均粒子径3.1 μmであって細孔容積が1.60 ml/gの非晶質シリカA粒子のエチレングリコールスラリーを、ポリエステルに対する粒子の含有量が0.60重量部となるように添加する以外は前記ポリエステルIと同様にして製造し、平均粒子径3.1 μm、細孔容積1.60 ml/gの非晶質シリカ粒子を0.60重量部含有する極限粘度0.66 dl/gのポリエステルチップを製造した。

[0072] <ポリエステルIV>

前記ポリエステルIの製造工程において、ジカルボン酸成分としてテレフ

タル酸、多価アルコール成分としてエチレングリコールを使用し、エステル交換反応終了後、重縮合槽に移した後、平均粒子径 $3.1\ \mu\text{m}$ であって細孔容積が $1.25\ \text{mL/g}$ の非晶質シリカB粒子のエチレングリコールスラリーを、ポリエステルに対する粒子の含有量が 0.60 重量部となるように添加する以外は前記ポリエステルIと同様にして製造し、平均粒子径 $3.1\ \mu\text{m}$ 、細孔容積 $1.25\ \text{mL/g}$ の非晶質シリカ粒子を 0.60 重量部含有する極限粘度 $0.66\ \text{dL/g}$ のポリエステルチップを製造した。

[0073] 離型層を構成する化合物例は以下のとおりである。

(化合物例)

長鎖アルキル化合物 (a) :

4つ口フラスコにキシレン200部、オクタデシルイソシアネート600部を加え、攪拌下に加熱した。キシレンが還流し始めた時点から、平均重合度500、ケン化度88モル%のポリビニルアルコール100部を少量ずつ10分間隔で約2時間にわたって加えた。ポリビニルアルコールを加え終わってから、さらに2時間還流を行い、反応を終了した。反応混合物を約80℃まで冷却してから、メタノール中に加えたところ、反応生成物が白色沈殿として析出したので、この沈殿を濾別し、キシレン140部を加え、加熱して完全に溶解させた後、再びメタノールを加えて沈殿させるという操作を数回繰り返した後、沈殿をメタノールで洗浄し、乾燥粉碎して得た。

[0074] ワックス (b) :

攪拌機、温度計、温度コントローラーを備えた内容量1.5Lの乳化設備に融点105℃、酸価16mg KOH/g、密度0.93g/mL、平均分子量5000の酸化ポリエチレンワックス300g、イオン交換水650gとデカグリセリンモノオレエート界面活性剤を50g、48%水酸化カリウム水溶液10gを加え窒素で置換後、密封し150℃で1時間高速攪拌した後130℃に冷却し、高圧ホモナイザーを400気圧下で通過させ40℃に冷却しワックスエマルションを得た。

[0075] 熱硬化性を有する化合物 (c) :

・アルキロールメラミン／尿素共重合の架橋性樹脂（c 1）

・ヘキサメトキシメチルメラミン（c 2）

・活性メチレンブロックポリイソシアネート（c 3）：

ヘキサメチレンジイソシアネート 1000 部を 60℃で攪拌し、触媒としてテトラメチルアンモニウム・カプリエート 0.1 部を加えた。4 時間後、リン酸 0.2 部を添加して反応を停止させ、イソシアヌレート型ポリイソシアネート組成物を得た。得られたイソシアヌレート型ポリイソシアネート組成物 100 部、数平均分子量 400 のメトキシポリエチレングリコール 42.3 部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 29.5 部を仕込み、80℃で 7 時間保持した。その後反応液温度を 60℃に保持し、イソブタノイル酢酸メチル 35.8 部、マロン酸ジエチル 32.2 部、ナトリウムメトキシドの 28%メタノール溶液 0.88 部を添加し、4 時間保持した。n-ブタノール 58.9 部を添加し、反応液温度 80℃で 2 時間保持し、その後、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート 0.86 部を添加して得られたブロックポリイソシアネート。

[0076] 架橋触媒（d）：

2-アミノ-2-メチルプロパノールハイドロクロライド

[0077] ポリエステル樹脂（e）：

下記組成で共重合したポリエステル樹脂の水分散体

モノマー組成：（酸成分）テレフタル酸／イソフタル酸／5-ソジウムスルホイソフタル酸／／（ジオール成分）エチレングリコール／1,4-ブタンジオール／ジエチレングリコール＝56／40／4／／70／20／10
（mol %）

[0078] 実施例 1：

（離型ポリエステルフィルムの製造）

下記表 2 に示すとおりにポリエステルIIとポリエステルIVを配合し、押出機にて溶融させて、積層ダイの外層 A に供給し、積層ダイの内層 B には表 2 に示すとおりにポリエステル I を供給した。外層 A／内層 B／外層 A の構成

からなる2種3層の積層ポリエステル樹脂をフィルム状に押出して、35℃の冷却ドラム上にキャストして急冷固化した未延伸フィルムを作製した。次いで80℃の加熱ロールで予熱した後、赤外線加熱ヒータと加熱ロールを併用して90℃のロール間で縦方向に3.4倍延伸した後、表1の塗布液No. 3の重量比率で配合した塗布液を塗布量（乾燥後）が0.030g/m²になるように塗布した。次いでフィルム端部をクリップで把持してテンター内に導き、95℃の温度で加熱しつつ横方向に4.0倍延伸し、235℃で10秒間の熱処理を行い、平均厚さが50μm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は表2に示すとおりであり、比較的印刷は良好で、優れた特性を示した。

（転写シートの製造）

また、得られた離型ポリエステルフィルムの離型層表面に、表面保護層、印刷層および接着層をこの順に形成し、転写シートを得た。表面保護層としては、紫外線硬化型アクリル系樹脂（BASFジャパン社製“LAROMER”（登録商標）LR8983）を用いて、厚さ60μmの層を形成した。印刷層としては、ポリウレタン系樹脂グラビアインキ（大日精化工業（株）社製“ハイラミック”（登録商標）、主要溶剤：トルエン／メチルエチルケトン／イソプロピルアルコール、インキ：723B黄／701R白）を用いて、厚さ70μmの層を形成した。接着層としては、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン（ABS）共重合樹脂フィルム（オカモト（株）社製ABSフィルム“ハイフレックス”（登録商標））を用いて、厚さ100μmの層を形成した。

[0079] 実施例2：

表2に示すとおりにポリエステルIIとポリエステルIVを配合し、押出機にて熔融させて、積層ダイの外層Aに供給した以外は実施例1と同様にして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は表2に示すとおりであり、優れた特性を示した。

[0080] 実施例3：

表 2 に示すとおりにポリエステルIIとポリエステルIVを配合し、押出機にて熔融させて、積層ダイの外層 A に供給した以外は実施例 1 と同様にして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は表 2 に示すとおりであり、ブロッキング性評価で課題が残るものの、総合的に優れた特性を示した。

[0081] 実施例 4 ～実施例 7 :

塗布液を変更した以外は実施例 2 と同様にして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は表 2 に示すとおりであり、優れた特性を示した。

[0082] 実施例 8 ～実施例 11 :

塗布液を変更した以外は実施例 2 と同様にして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は表 2 に示すとおりであり、剥離性能が高いためか、光沢感に若干の艶消しが見られたが、総合的に優れた特性を示した。

[0083] 実施例 12 ～実施例 13 :

塗布液を変更した以外は実施例 2 と同様にして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は表 2 に示すとおりであり、優れた特性を示した。

[0084] 比較例 1 ～比較例 4 :

下記表 3 に示すとおりに原料配合し、押出機にて熔融させて、積層ダイの外層 A に供給した以外は表 2 の実施例 1 と同様にして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は表 3 に示すとおりである。

[0085] 比較例 5 ～比較例 10 :

塗布液を変更した以外は表 2 の実施例 2 と同様にして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は表 3 に示すとおりであり、加熱後の剥離力が高く、成型品表面からの剥離不良が発生し、成型品の面状が荒れたものとなった。

[0086]

[表1]

塗布液 No.	離型剤組成(重量%)						
	a	b	c1	c2	c3	d	e
1	0	70	20	0	0	0	10
2	0	50	30	0	0	0	20
3	0	40	30	0	0	0	30
4	0	40	30	0	0	1.5	30
5	0	20	30	0	0	0	50
6	0	40	0	30	0	1.5	30
7	90	0	0	0	10	0	0
8	40	0	0	0	30	0	30
9	20	0	0	0	30	0	50
10	10	0	0	0	30	0	60
11	15	0	0	0	60	0	25
12	10	0	0	0	90	0	0
13	50	0	0	40	0	0	10
14	35	0	0	45	0	0	20
15	25	0	0	45	0	0	30
16	15	0	0	45	0	0	40
17	0	0	0	50	0	0	50

[0087]

[表2]

[illegible]

[0088] [表3]

[illegible]

産業上の利用可能性

[0089] 本発明の離型ポリエステルフィルムは、例えば、電気製品や自動車部品などの樹脂成形品を装飾するために用いられる成形同時加飾シートの支持体フィルムとして好適である。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも3層から成り、両最外層に含まれる不活性粒子の細孔容積が 1.40 ml/g 以下である積層ポリエステルフィルムの少なくとも片面に離型層を有し、当該離型層表面の最大高さ（ $S R t$ ）が 1700 nm 以上であり、離型層表面のフィルム長手方向（ $M D$ ）の 60° 光沢度が 155% 以上であり、離型層表面の加熱前剥離力（ A ）が 2000 mN/cm 以下であり、 100°C 加熱後の離型層表面の剥離力（ B ）が 2500 mN/cm 以下であり、加熱前後の剥離力の差（ $B - A$ ）が 2000 mN/cm 以下であることを特徴とする成型同時転写用離型ポリエステルフィルム。
- [請求項2] 請求項1記載の離型ポリエステルフィルムの離型層表面に、表面保護層、印刷層および接着層が順次積層された転写シート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/063869

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B44C1/17(2006.01)i, B29C45/14(2006.01)i, B32B27/36(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)

B44C1/17, B29C45/14, B32B27/36

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-50961 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 20 March 2014 (20.03.2014), claims; paragraphs [0019] to [0024]; examples & US 2014/0242336 A1 paragraphs [0023] to [0028]; examples; claims & WO 2013/031721 A1 & EP 2752295 A1 & CN 103764397 A & KR 2014/0066170 A	1-2
X	JP 2014-162219 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 08 September 2014 (08.09.2014), claims; paragraphs [0019] to [0032]; examples (Family: none)	1-2
X	JP 2012-224082 A (Toray Industries, Inc.), 15 November 2012 (15.11.2012), claims; paragraphs [0017] to [0058]; examples (Family: none)	1-2

☒ 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
27 June 2016 (27.06.16)

Date of mailing of the international search report
05 July 2016 (05.07.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/063869

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-141793 A (Teijin DuPont Films Japan Ltd.), 22 July 2013 (22.07.2013), (Family: none)	1
A	WO 2014/083851 A1 (Toppan Printing Co., Ltd.), 05 June 2014 (05.06.2014), & JP 2014-104705 A & CN 104797426 A & KR 2015/0090050 A & TW 201433457 A	1
P,X	JP 2016-26923 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 18 February 2016 (18.02.2016), claims; examples (Family: none)	1-2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B44C1/17(2006.01)i, B29C45/14(2006.01)i, B32B27/36(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（IPC））

Int.Cl. B44C1/17, B29C45/14, B32B27/36

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
X	JP 2014-50961 A（三菱樹脂株式会社）2014.03.20, 特許請求の範囲, [0019]-[0024], 実施例 & US 2014/0242336 A1, [0023]-[0028], 例, 特許請求の範囲 & WO 2013/031721 A1 & EP 2752295 A1 & CN 103764397 A & KR 2014/0066170 A	1-2
X	JP 2014-162219 A（三菱樹脂株式会社）2014.09.08, 特許請求の範囲, [0019]-[0032], 実施例（ファミリーなし）	1-2

☒ 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

27.06.2016

国際調査報告の発送日

05.07.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

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）

野田 定文

2H

9711

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2012-224082 A (東レ株式会社) 2012. 11. 15, 特許請求の範囲, [0017]-[0058], 実施例 (ファミリーなし)	1-2
A	JP 2013-141793 A (帝人デュポンフィルム株式会社) 2013. 07. 22, (ファミリーなし)	1
A	WO 2014/083851 A1 (凸版印刷株式会社) 2014. 06. 05, & JP 2014-104705 A & CN 104797426 A & KR 2015/0090050 A & TW 201433457 A	1
P, X	JP 2016-26923 A (三菱樹脂株式会社) 2016. 02. 18, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-2