

(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 4 月 5 日(05.04.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/043091 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/36 (2006.01) *C09J 7/00* (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/068845
- (22) 国際出願日: 2011 年 8 月 22 日(22.08.2011)
- (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 2010-216357 2010 年 9 月 28 日(28.09.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱樹脂株式会社(MITSUBISHI PLASTICS, INC.)
[JP/JP]; 〒1030021 東京都中央区日本橋本石町一丁目 2 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 林崎 恵一
(HAYASHIZAKI, Keiichi) [JP/JP]; 〒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 10 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, 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, 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, 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, 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, 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, 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: RELEASE FILM

(54) 発明の名称: 離型フィルム

(57) Abstract: Provided is a release film which rarely causes the migration of a silicone in spite of being of high peel strength type and which exhibits excellent resistance to atmospheric exposure. A release film which comprises a polyester film and a layer formed on at least one surface of the polyester film from a coating material containing an addition-curable silicone, wherein the coating material comprises both a main component consisting of a silicone that contains at least 0.2 equivalent of phenyl relative to the number of Si atoms of the vinyl-containing polysiloxane chain, and a reactive peel strength modifier for imparting high peel strength.

(57) 要約: 重剥離であるにもかかわらずシリコンの移行が少なく、さらに耐大気暴露性に優れた離型フィルムを提供する。ポリエステルフィルムの少なくとも片面に付加型硬化シリコンを含有する塗料により形成された層を有する離型フィルムであり、当該塗料がビニル基を含有するポリシロキサン鎖の Si 原子数に対して 0.2 当量以上のフェニル基を含有するシリコンを主成分とし、かつ反応性重剥離調整剤を同時に含有する離型フィルム。



WO 2012/043091 A1

明 細 書

発明の名称： 離型フィルム

技術分野

[0001] 本発明は離型フィルムに関するものであり、詳しくは、硬化型シリコーン離型フィルムにおいて、適度に重剥離でありながらも大気暴露が少なく、かつシリコーン移行の少ない離型フィルムに関するものである。

背景技術

[0002] ポリエステルフィルムを基材とする離型フィルムは、セラミック積層コンデンサー、セラミック製電子回路基板等の各種セラミック電子部品製造時に使用する工程紙、また偏光板、光学フィルター等、フラットパネルディスプレイ製造時に使用する光学部材の粘着セパレータに多く使用されている。

[0003] 最近使用場面の増している両面粘着テープや基材レス両面粘着材においては、粘着材を軽重それぞれの剥離材で挟んで製品化されることが多い。通常、軽剥離側が先に剥離されるが、この時、粘着テープの粘着剤層上に離型フィルムを設けた両面粘着材において、粘着テープの支持体側を内側にして折り曲げた際に離型フィルムと粘着剤層とが浮き上がる現象、片面の離型フィルムを剥離する際に粘着層が片面の離型フィルムに引かれて他面の離型フィルムから剥離する現象等の好ましくない現象を避ける必要がある。そのために、重剥離側は、必要時までしっかりと粘着材に密着するように、軽剥離側と十分な剥離力差を有することが求められる。付加型シリコーンで重剥離を得ようとする場合、重剥離調整剤を用いることが一般的であるが、この場合のように特に重い剥離を得ようすると重剥離調整剤の使用量がかなり多くなり、その結果、シリコーンの移行性が問題となる。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：「シリコーンハンドブック」 p. 536－537 日刊工業新聞社、伊藤邦雄編（1990）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明は、上記実情に鑑みなされたものであって、その解決課題は、重剥離であるにもかかわらず、シリコン移行が少なく、さらに耐大気暴露性に優れた離型フィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者は上記実状に鑑み、鋭意検討した結果、塗料として特定の構造のシリコンを用いれば、重剥離調整剤を少量添加するだけでも顕著な重剥離化がおこり上述の課題を解決できることを知見し、本発明を完成させるに至った。
- [0007] すなわち、本発明の要旨は、ポリエステルフィルムの少なくとも片面に付加型硬化シリコンを含有する塗料により形成された層を有する離型フィルムであり、当該塗料がビニル基を含有するポリシロキサン鎖のSi原子数に対して0.2当量以上のフェニル基を含有するシリコンを主成分とし、かつ反応性重剥離調整剤を同時に含有することを特徴とする離型フィルム、および当該離型フィルムを少なくとも片面に有することを特徴とする基材レス粘着材に存する。

発明の効果

- [0008] 本発明の離型フィルムは重剥離でありながら、耐大気暴露性が良好でかつシリコン移行の少ない離型フィルムであり、その工業的価値は高い。

発明を実施するための形態

- [0009] 本発明において、ポリエステルフィルムに使用するポリエステルはホモポリエステルであっても共重合ポリエステルであってもよい。
- [0010] ホモポリエステルからなる場合、芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールとを重縮合させて得られるものが好ましい。芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などが挙げられ、脂肪族グリコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-

シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。代表的なポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート（PEN）等が例示される。

[0011] 一方、共重合ポリエステルの場合は、30モル%以下の第三成分を含有した共重合体であることが好ましい。共重合ポリエステルのジカルボン酸成分としては、イソフタル酸、フタル酸テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、オキシカルボン酸（例えば、P-オキシ安息香酸など）等の一種または二種以上が挙げられ、グリコール成分として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール等の一種または二種以上が挙げられる。

[0012] いずれにしても本発明でいうポリエステルとは、通常80モル%以上、好ましくは90モル%以上がエチレンテレフタレート単位であるポリエチレンテレフタレート、エチレン-2,6-ナフタレート単位であるポリエチレン-2,6-ナフタレート等であるポリエステルの指す。

[0013] 本発明におけるポリエステル層中には、易滑性付与を主たる目的として粒子を配合することが好ましい。配合する粒子の種類は易滑性付与可能な粒子であれば特に限定されるものではなく、具体例としては、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、カオリン、酸化アルミニウム、酸化チタン等の粒子が挙げられる。また、特公昭59-5216号公報、特開昭59-217755号公報等に記載されている耐熱性有機粒子を用いてもよい。その他の耐熱性有機粒子の例として、熱硬化性尿素樹脂、熱硬化性フェノール樹脂、熱硬化性エポキシ樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等が挙げられる。さらにポリエステル製造工程中、触媒等の金属化合物の一部を沈殿、微分散させた析出粒子を用いることもできる。

[0014] 一方、使用する粒子の形状に関しても特に限定されるわけではなく、球状、塊状、棒状、扁平状等のいずれを用いてもよい。また、その硬度、比重、

色等についても特に制限はない。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。

[0015] 本発明においてポリエステルフィルムに含有される粒子の平均粒径は、通常 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲であり、好ましくは $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲である。平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満の場合には、粒子が凝集しやすく、分散性が不十分となることがあり、一方、 $5 \mu\text{m}$ を超える場合には、フィルムの表面粗度が粗くなりすぎて、後工程において離型層を設ける場合等に不具合を生じることがある。

[0016] さらにポリエステル中の粒子含有量は、 $0.01 \sim 5$ 重量％を満足するのが好ましく、さらに好ましくは $0.01 \sim 3$ 重量％の範囲である。粒子含有量が 0.01 重量％未満の場合には、フィルムの易滑性が不十分になる場合があり、一方、 5 重量％を超えて添加する場合にはフィルム表面の平滑性が不十分になる場合がある。

[0017] なお、本発明におけるポリエステルフィルム中には上述の粒子以外に本発明の主旨を損なわない範囲において、従来公知の酸化防止剤、熱安定剤、潤滑剤、染料、顔料等を添加することができる。

[0018] 本発明の離型フィルムを構成するポリエステルフィルムの厚みはフィルムの腰による影響を低減させるため、およびコストの面から見れば、より薄膜であるのが好ましいが、一方においてはフィルム平面性、外力よりの保護の観点よりある程度の厚みが必要である。離型フィルムを構成するポリエステルフィルム厚みが薄すぎる場合には、加工時の熱処理によるしわ等によりフィルム平面性が損なわれたり、外力よりの保護が十分でなく容易に粘着層に打痕が生じたりする恐れがある。かかる観点より、本発明における離型フィルムを構成するポリエステルフィルムの厚みは、通常 $6 \sim 250 \mu\text{m}$ で、好ましくは $12 \sim 188 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $25 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲である。

[0019] 次に本発明のポリエステルフィルムの製造例について具体的に説明するが、以下の製造例に何ら限定されるものではない。

[0020] すなわち、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溶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、シートの平面性を向上させるためシートと回転冷却ドラムとの密着性を高める必要があり、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。

[0021] 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80～110℃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130～170℃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。

[0022] 上記の延伸においては、一方向の延伸を2段階以上で行う方法を採用することもできる。その場合、最終的に二方向の延伸倍率がそれぞれ上記範囲となるように行うのが好ましい。また、同時二軸延伸を行うことも可能である。

[0023] 同時二軸延伸法としては、前記の未延伸シートを通常70～120℃、好ましくは80～110℃で温度コントロールされた状態で機械方向および幅方向に同時に延伸し配向させる方法で、延伸倍率としては、面積倍率で4～50倍、好ましくは7～35倍、さらに好ましくは10～25倍である。そして、引き続き、170～250℃の温度で緊張下または30%以内の弛緩下で熱処理を行い、延伸配向フィルムを得る。

[0024] 上述の延伸方式を使用する同時二軸延伸装置に関しては、スクリュウ方式、パンタグラフ方式、リニア駆動式等、従来から公知の延伸方式を採用することができる。「スクリュウ方式」は、スクリュウの溝にクリップを乗せてクリップ間隔を広げていく方式である。「パンタグラフ方式」は、パンタグラフを用いてクリップ間隔を広げていく方式である。「リニアモーター方

式」は、リニアモーター原理を応用し、クリップを個々に制御可能な方式でクリップ間隔を任意に調整することができる利点を有する。

[0025] さらに同時二軸延伸に関しては二段階以上に分割して行ってもよく、その場合、延伸場所は一つのテンター内で行ってもよいし、複数のテンターを併用してもよい。

[0026] 本発明において、同時二軸延伸により離型フィルムを構成するポリエステルフィルムを延伸することによれば、従来、逐次二軸延伸では面積倍率が大きくなる場合において、延伸時に破断する等の不具合を生じる場合があったが、同時二軸延伸においては延伸追従性が良好であるため、フィルム長手方向および幅方向において、逐次二軸延伸よりもさらに面積倍率を大きくすることが可能なため、さらにフィルム厚みむらの小さいポリエステルフィルムを製造することが可能となるので好ましい。

[0027] また、本発明における離型フィルムを構成するポリエステルフィルムにはあらかじめコロナ処理、プラズマ処理等の表面処理を施してもよい。

[0028] さらに本発明における離型フィルムを構成するポリエステルフィルムにはあらかじめ接着層、帯電防止層等の塗布層が設けられていてもよい。

[0029] また、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。

[0030] それは以下に限定するものではないが、例えば、逐次二軸延伸においては特に1段目の延伸が終了して、2段目の延伸前にコーティング処理を施すことができる。

[0031] 本発明の離型フィルムを構成する離型層は、離型性を有する硬化型シリコーン樹脂で、硬化課程においてビニル基とケイ素－水素結合を有する基の付加反応（いわゆる付加型シリコーン）である。なお、付加反応型シリコーンは、実際的には後述のポリハイドロジェンシロキサンに代表される架橋剤（硬化剤）との組成物として使用され、また、通常、白金系触媒が触媒として使用される。硬化処理におけるエネルギー源は特に限定されないが、熱処理、紫外線照射、電子線照射が例示できる。これら単独、あるいは組み合わせ

て用いられるが、熱処理単独、熱と紫外線の併用処理が好ましく用いられる。

[0032] 本発明における「ビニル基を含有するポリシロキサン鎖のSi原子数に対して0.2当量以上のフェニル基を含有するシリコーン」とは、付加型シリコーンにおいて多くの場合主成分となるビニル基を有するポリシロキサンにおいて、分子中のSi原子数に対しそれに結合するフェニル基の数が平均でその0.1倍以上であるものを言う。

[0033] フェニル基(Phと略記する)の結合状態の具体例としては、 $-O-Si(Ph)(CH_3)-O-$ 、 $-O-Si(Ph)_2-O-$ が挙げられる。

[0034] 本発明で用いる付加型硬化シリコーンの架橋剤であるポリハイドロジェンシロキサン化合物は特に規定されない。一般的に使用される物としてポリメチルハイドロジェンシロキサン、ポリメチルハイドロジェンシロキサンーポリジメチルシロキサン共重合物が例示できる。架橋剤の割合は、付加型硬化シリコーン100重量部に対し、通常0.1～100重量部、好ましくは0.3～50重量部である。また、付加反応に使用される白金系触媒としては、微粒子状白金、炭素粉末担体上に吸着された微粒子状白金、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、塩化白金酸のオレフィン錯体、パラジウム、ロジウム触媒などが挙げられる。触媒の使用量は、付加型硬化シリコーンと架橋剤の合計量に対し、白金系金属として1重量ppm以上2重量%以下程度である。

[0035] 本発明で用いる付加型シリコーンにおいて、その架橋反応に関与するシロキサンの $\equiv SiH$ 基とビニル基の含有比(SiH/Vi比)は、通常の場合1.2～2.0程度に設定されることが多い(小川匡彦「コンバーテック」p.49(1996))が、本発明における好ましい領域は、従来言われている範囲と大きくずれていることを知見した。すなわち、好ましいSiH/Vi比は3～10、より好ましくは3～7である。

[0036] 本発明で用いる反応性重剥離調整剤とは、塗料乾燥時に離型塗料のシロキサンポリマーと反応して中に取り込まれるタイプの重剥離化調整剤である。

化学構造は本発明の趣旨の範囲を逸脱しない限り特に限定されないが、反応基としてビニル基を有し、一般にMQレジンと呼ばれるものが好ましい例として挙げられる。混用の比率は、所望の剥離を得るために任意に調整できるが、固形分重量において1～50%、好ましくは5～30%である。多すぎる場合、反応性といえども移行性が増大する。また、一般に該剥離調整剤は低粘度であることが多いため、溶剤系での使用では良好な面状を得ることが難しくなる。さらに本発明は、特殊な配合における少量の重剥離調整剤添加での顕著な重剥離化に関する物なので、多量に使用するとこの相乗的効用が相対的に減少する。

[0037] 本発明における硬化シリコン塗料の形態は特に規定されない。高粘度のシリコンを溶剤に希釈して塗工するいわゆる溶剤型、低粘度のシリコンをそのまま塗工する無溶剤型、水系の液に微分散させた水系分散型が例示できる。これらの中で塗工外観がとりわけ重視されるポリエステル基材の離型フィルムにおいては溶剤型が好ましく用いられる。

[0038] この場合の希釈溶剤としては、トルエン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、エチルメチルケトン（MEK）、イソブチルメチルケトン等のケトン類、エタノール、2-プロパノール等のアルコール類、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル類が例示でき、溶解性、塗工性や沸点等を考慮して単独または複数混合して使用する。

[0039] 本発明で用いるシリコンの分子量は特に限定されないが、前記使用形態および塗工設備に応じて選択される。溶剤型においては、30%トルエン溶液とした時の粘度で1000～100000（mPa・s）、好ましくは1000～20000（mPa・s）の物を主成分とすることが塗工性等の面で好ましい。

[0040] また、離型層の特性を調整するために本発明の主旨を損なわない範囲において、反応調整剤、密着強化剤、剥離コントロール剤等の助剤を併用してもよい。

- [0041] 離型層の塗工量（乾燥後）は $0.01 \sim 1 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $0.04 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ 、さらに好ましくは $0.06 \sim 0.3 \text{ g/m}^2$ の範囲である。離型層の塗工量が少な過ぎる場合、剥離力の安定性に欠けることがある。一方、塗工量が多すぎる場合、移行性の増大、ブロッキングの懸念がある。
- [0042] 本発明において、ポリエステルフィルムに離型層を設ける方法として、マルチロールコート、リバースグラビアコート、ダイレクトグラビアコート、バーコート、ダイコート等、従来公知の塗工方式を用いることができる。
- [0043] 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。
- [0044] なお、本発明における離型フィルムを構成する離型層は前述の塗布延伸法（インラインコーティング）によりポリエステルフィルム上に設けられてもよい。
- [0045] 基材レス粘着シートの粘着剤層を形成する粘着剤としては、通常、アクリル系粘着剤が使用される。アクリル系粘着剤は、官能基含有モノマーと、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル等の他のモノマーとを共重合して得られるアクリル系共重合体が主成分として構成され、必要に応じて溶媒、架橋剤、粘着付与剤、充填剤、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤等をさらに含んでもよい。
- [0046] 官能基含有モノマーとしては、例えばアクリル酸、メタアクリル酸等のカルボキシル基含有モノマーが挙げられる。官能基含有モノマーは、アクリル系共重合体を構成するモノマー全体を基準（100質量%）として、モノマー単位として $0.3 \sim 5.0$ 質量%含むことが好ましい。
- [0047] アクリル系共重合体は、官能基を含有することにより、架橋剤との反応で凝集力を調整することができ、粘着剤の基材からはみ出しを抑制すると共に、粘着力および耐熱性を向上させることができる。粘着剤に使用される架橋剤としては、特に制限はなく、従来アクリル系粘着剤において慣用されているものの中から適宜選択して用いられ、例えば、ポリイソシアネート化合物、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、ジアルデヒド類、メチロール

ポリマー、アジリジン系化合物、金属キレート化合物、金属アルコキシド、金属塩などが用いられ、好ましくはポリイソシアネート化合物が用いられる。

実施例

[0048] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。本発明で用いた測定法は次のとおりである。

[0049] (1) 大気暴露後剥離力の測定：

試料フィルムをA4大に切り取り、室温23℃湿度50%RHに調節された実験室（非クリーン環境）内に渡した紐に24時間つり下げる。離型面に粘着テープ（日東電工株式会社製「No. 502」淡色剥離紙側を使用）を貼り付けた後、50mm×300mmのサイズにカットし、室温にて1時間放置後の剥離力を測定した。剥離力は株式会社インテスコ製「インテスコモデル2001型」を使用し、引張速度0.3（m/min）の条件下、180°剥離を行った。

[0050] (2) 剥離力（大気未暴露）の測定：

大気暴露後剥離力の測定において試料フィルムを実験室内につり下げる代わりに、ポリエチレン製の袋に入れて外気に触れないようにして同じ実験室に24時間放置すること以外は同様にして剥離力を測定した。

[0051] (3) 離型フィルムの移行性評価接着率：

試料フィルムをA4大に切り取り、離型面に75μm厚2軸延伸PETフィルム（三菱樹脂株式会社製「ダイアホイルT100-75」）を重ねて温度60℃、圧力1MPaの条件で2時間プレスする。この離型面に押し当てた75μm厚フィルムを移行性評価フィルムとする。未処理のPETフィルムにも同様にして75μm厚2軸延伸PETフィルム（同）を押し当て、基準フィルムとする。それぞれのフィルムの押し当てた面に粘着テープ（日東電工株式会社製「No. 31B」）を貼り付けた後、50mm×300mmのサイズにカットし、室温にて1時間放置後の剥離力を測定した。剥離力は

株式会社インテスコ製「インテスコモデル2001型」を使用し、引張速度0.3 (m/min) の条件下、180° 剥離を行った。

移行性評価接着率 (%) = (移行性評価フィルムの剥離力 / 基準フィルムの剥離力) × 100

移行性の大きなフィルムでは押し当てたフィルムに多くのシリコンが付着するため、粘着テープの剥離力が小さくなり、移行性評価接着率 (%) も低下する。90%以上が好ましく、95%以上がさらに好ましい。

[0052] (4) シリコンのフェニル基含有量、≡SiH基およびビニル基の含有量比 (SiH/Vi比) :

シリコン単体または混合物のNMR分析により算出した。

[0053] 実施例1 :

38 μm厚2軸延伸PETフィルム (三菱化学ポリエステルフィルム株式会社製「ダイアホイルT100-38」) に下記組成からなる離型剤を塗布量 (乾燥後) が約0.12 (g/m²) になるように塗布し、120℃、30秒間熱処理し、離型フィルムを得た。

《離型剤組成》

・付加反応型シリコン樹脂組成物 (主ポリマーにフェニル基をSi原子数に対して0.23当量含有する溶剤型シリコンを主成分とする: 信越化学 (株) 製「X-62-9201B」、不揮発分30%)

95重量部

・Me₃SiO(-SiH(CH₃)-O)_m-SiMe₃で表されるシリコン (Gelest社製「HMS-991」、粘度約20mPa·s)

0.75重量部

・溶剤型反応性剥離調整剤 (信越化学 (株) 製「KS-3800」、不揮発分30%)

5重量部

・白金含有触媒 (信越化学 (株) 製「cat PL-50T」)

1重量部

これらを、トルエン／MEK／イソオクタンの混合溶媒（混合比率は 1 : 1 : 1）にて希釈し、固形分濃度 2 重量%の塗布液を作製した。

[0054] 実施例 2 :

実施例 1 において、離型剤組成を下記離型剤組成に変更する以外は実施例 1 と同様にして製造し、離型フィルムを得た。

《離型剤組成》

・付加反応型シリコーン樹脂組成物（主ポリマーにフェニル基を Si 原子数に対して 0.23 当量含有する溶剤型シリコーンを主成分とする：信越化学（株）製「X-62-9201B」、不揮発分 30%）

85 重量部

・ $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{SiH}(\text{CH}_3)-\text{O})_m-\text{SiMe}_3$ で表されるシリコーン（Gelest 社製「HMS-991」、粘度約 20 mPa・s）

0.75 重量部

・溶剤型反応性剥離調整剤（信越化学（株）製「KS-3800」、不揮発分 30%）

15 重量部

・白金含有触媒（信越化学（株）製「cat PL-50T」）

1 重量部

これらを、トルエン／MEK／イソオクタンの混合溶媒（混合比率は 1 : 1 : 1）にて希釈し、固形分濃度 2 重量%の塗布液を作製した。

[0055] 実施例 3 :

実施例 1 において、離型剤組成を下記離型剤組成に変更する以外は実施例 1 と同様にして製造し、離型フィルムを得た。

《離型剤組成》

・付加反応型シリコーン樹脂組成物（主ポリマーにフェニル基を Si 原子数に対して 0.23 当量含有する溶剤型シリコーンを主成分とする：信越化学（株）製「X-62-9201B」、不揮発分 30%）

75 重量部

・ $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{SiH}(\text{CH}_3)-\text{O})_m-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ で表されるシリコーン（Gelest社製「HMS-991」、粘度約20mPa・s）

0.75重量部

・ 溶剤型反応性剥離調整剤（信越化学（株）製「KS-3800」、不揮発分30%）

25重量部

・ 白金含有触媒（信越化学（株）製「catPL-50T」）

1重量部

これらを、トルエン／MEK／イソオクタンの混合溶媒（混合比率は1：1：1）にて希釈し、固形分濃度2重量%の塗布液を作製した。

[0056] 比較例1：

実施例1において、離型剤組成を下記離型剤組成に変更する以外は実施例1と同様にして製造し、離型フィルムを得た。

《離型剤組成》

・ 付加反応型シリコーン樹脂組成物（主ポリマーにフェニル基をSi原子数に対して0.23当量含有する溶剤型シリコーンを主成分とする：信越化学（株）製「X-62-9201B」、不揮発分30%）

100重量部

・ $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{SiH}(\text{CH}_3)-\text{O})_m-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ で表されるシリコーン（Gelest社製「HMS-991」、粘度約20mPa・s）

0.5重量部

・ 白金含有触媒（信越化学（株）製「catPL-50T」）

1重量部

これらを、トルエン／MEK／イソオクタンの混合溶媒（混合比率は1：1：1）にて希釈し、固形分濃度2重量%の塗布液を作製した。

[0057] 比較例2：

実施例 1 において、離型剤組成を下記離型剤組成に変更する以外は実施例 1 と同様にして製造し、離型フィルムを得た。

《離型剤組成》

・付加反応型シリコーン樹脂組成物（主ポリマーにフェニル基を Si 原子数に対して約 0.02 当量含有する溶剤型シリコーンを主成分とする：信越化学（株）製「X-62-5039」、不揮発分 30%）

100 重量部

・白金含有触媒（信越化学（株）製「cat PL-5000」）

5 重量部

これらを、トルエン／MEK／イソオクタンの混合溶媒（混合比率は 1 : 1 : 1）にて希釈し、固形分濃度 2 重量%の塗布液を作製した。

[0058] 比較例 3 :

実施例 1 において、離型剤組成を下記離型剤組成に変更する以外は実施例 1 と同様にして製造し、離型フィルムを得た。

《離型剤組成》

・付加反応型シリコーン樹脂組成物（主ポリマーにフェニル基を Si 原子数に対して約 0.02 当量含有する溶剤型シリコーンを主成分とする：信越化学（株）製「X-62-5039」、不揮発分 30%）

80 重量部

・溶剤型反応性剥離調整剤（信越化学（株）製「KS-3800」、不揮発分 30%）

20 重量部

・白金含有触媒（信越化学（株）製「cat PL-5000」）

5 重量部

これらを、トルエン／MEK／イソオクタンの混合溶媒（混合比率は 1 : 1 : 1）にて希釈し、固形分濃度 2 重量%の塗布液を作製した。

[0059] 比較例 4 :

実施例 1 において、離型剤組成を下記離型剤組成に変更する以外は実施例

1と同様にして製造し、離型フィルムを得た。

《離型剤組成》

・付加反応型シリコーン樹脂組成物（フェニル基を含有しない重剥離溶剤型シリコーンを主成分とする：信越化学（株）製「KS-3601」、不揮発分30%）

100重量部

・ $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(-\text{SiH}(\text{CH}_3)-\text{O})_m-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ で表されるシリコーン（Gelest社製「HMS-991」、粘度約20mPa・s）

3重量部

・白金含有触媒（信越化学（株）製「cat PL-50T」）

1重量部

これらを、トルエン／MEK／イソオクタンの混合溶媒（混合比率は1：1：1）にて希釈し、固形分濃度2重量%の塗布液を作製した。

[0060] 比較例5：

実施例1において、離型剤組成を下記離型剤組成に変更する以外は実施例1と同様にして製造し、離型フィルムを得た。

《離型剤組成》

・付加反応型シリコーン樹脂組成物（フェニル基を含有しない重剥離溶剤型シリコーンを主成分とする：信越化学（株）製「KS-3601」、不揮発分30%）

85重量部

・溶剤型反応性剥離調整剤（信越化学（株）製「KS-3800」、不揮発分30%）

15重量部

・ $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(-\text{SiH}(\text{CH}_3)-\text{O})_m-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ で表されるシリコーン（Gelest社製「HMS-991」、粘度約20mPa・s）

2. 4 重量部

・白金含有触媒（信越化学（株）製「c a t P L - 5 0 T」）

1 重量部

これらを、トルエン／MEK／イソオクタンの混合溶媒（混合比率は 1 : 1 : 1）にて希釈し、固形分濃度 2 重量%の塗布液を作製した。

[0061] 比較例 6 :

実施例 1 において、離型剤組成を下記離型剤組成に変更する以外は実施例 1 と同様にして製造し、離型フィルムを得た。

《離型剤組成》

・付加反応型シリコーン樹脂組成物（フェニル基を含有しない溶剤型シリコーンを主成分とする：信越化学（株）製「K S - 8 4 7 H」、不揮発分 3 0 %）

8 5 重量部

・溶剤型反応性剥離調整剤（信越化学（株）製「K S - 3 8 0 0」、不揮発分 3 0 %）

1 5 重量部

・白金含有触媒（信越化学（株）製「c a t P L - 5 0 T」）

1 重量部

これをトルエン／MEK／イソオクタンの混合溶媒（混合比率は 1 : 1 : 1）にて希釈し、固形分濃度 2 重量%の塗布液を作製した。

[0062] 以上、得られた結果をまとめて下記表 1 に示す。

[0063]

[表1]

	主ポリマー P h基 含有量 (当量)	反応性 剥 離 調整剤 含有量 (%)	剥離力 (mN/cm)	大 気 暴露後 剥離力 (mN/cm)	移行性 評 価 接着率 (%)	S i H / V i 比
実施例 1	0. 2 3	5	6 2	6 1	1 0 0	6. 6
実施例 2	0. 2 3	1 5	9 6	2 0 5	9 9	4. 3
実施例 3	0. 2 3	2 5	4 6 1	6 6 0	1 0 1	3. 4
比較例 1	0. 2 3	0	2 8	3 0	1 0 1	8. 1
比較例 2	0. 0 2	0	1 8	8 6	9 5	3. 2
比較例 3	0. 0 2	2 0	2 5	7 5	9 4	2. 1
比較例 4	0	0	3 2	3 3	9 9	3. 7
比較例 5	0	1 5	5 7	6 5	1 0 0	3. 4
比較例 6	0	1 5	2 2	8 3	9 6	1. 6

[0064] 本発明の実施例 1 ～ 3 により製造されたフィルムは、比較例 1 に対して少量の反応性剥離調整剤の添加で顕著な重剥離化を示した。一方フェニル基の含有量の少ないシリコンではこのような顕著な重剥離化はおこらなかった（比較例 2, 3）。フェニル基を含有しない重剥離シリコン（比較例 4, 5）においても同様に、反応性剥離調整剤未添加では比較例 1 より比較例 4 が重かったが、反応性剥離調整剤をそれぞれ 1 5 % 添加した場合、実施例 2 は、比較例 5 の剥離を逆転しかつ大きく上回った。

[0065] このように本発明では通常であれば大量の剥離調整剤を必要とする重剥離フィルムを、少量の反応性重剥離剤添加で実現できるので、移行性や耐大気暴露とのバランスに優れた離型フィルムを得ることができる。

産業上の利用可能性

[0066] 本発明の離型フィルムは、例えば、基材レス粘着シート用の離型フィルムとして好適に利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] ポリエステルフィルムの少なくとも片面に付加型硬化シリコーンを含有する塗料により形成された層を有する離型フィルムであり、当該塗料がビニル基を含有するポリシロキサン鎖のSi原子数に対して0.2当量以上のフェニル基を含有するシリコーンを主成分とし、かつ反応性重剥離調整剤を同時に含有することを特徴とする離型フィルム。
- [請求項2] 請求項1に記載の離型フィルムを少なくとも片面に有することを特徴とする基材レス粘着材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/068845

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/36(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C09J7/00(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)

B32B1/00-43/00, C09J7/00-7/04

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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 2010-168425 A (Lintec Corp.), 05 August 2010 (05.08.2010), claims; paragraphs [0012] to [0016] (Family: none)	1, 2
A	JP 2009-220496 A (Lintec Corp.), 01 October 2009 (01.10.2009), claims; paragraphs [0020], [0021] & CN 101537726 A & KR 10-2009-0100270 A	1, 2
A	JP 4-335083 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 24 November 1992 (24.11.1992), claims; paragraphs [0011], [0024] to [0026], [0030] & US 5254644 A	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
01 September, 2011 (01.09.11)Date of mailing of the international search report
13 September, 2011 (13.09.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/068845

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 2007-106908 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 26 April 2007 (26.04.2007), claim 3; paragraph [0043] & US 2007/0087207 A1 & EP 1783186 A2	1, 2
A	JP 2006-205443 A (Oji Specialty Paper Co., Ltd.), 10 August 2006 (10.08.2006), claims; paragraphs [0020] to [0024] (Family: none)	1, 2
A	JP 11-158438 A (Nitto Denko Corp.), 15 June 1999 (15.06.1999), paragraph [0027] (Family: none)	1, 2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B27/36(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C09J7/00(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. B32B1/00-43/00, C09J7/00-7/04

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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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 2010-168425 A（リンテック株式会社）2010.08.05, 特許請求の範囲、【0012】～【0016】（ファミリーなし）	1, 2
A	JP 2009-220496 A（リンテック株式会社）2009.10.01, 特許請求の範囲、【0020】、【0021】 & CN 101537726 A & KR 10-2009-0100270 A	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

0 1 . 0 9 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 9 . 2 0 1 1

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）

奥野 剛規

4 S

4 1 6 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

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
A	JP 4-335083 A (信越化学工業株式会社) 1992. 11. 24, 特許請求の範囲、【0011】、【0024】～【0026】、【0030】 & US 5254644 A	1, 2
A	JP 2007-106908 A (信越化学工業株式会社) 2007. 04. 26, 請求項 3、 【0043】 & US 2007/0087207 A1 & EP 1783186 A2	1, 2
A	JP 2006-205443 A (王子特殊紙株式会社) 2006. 08. 10, 特許請求の範囲、【0020】～【0024】 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 11-158438 A (日東電工株式会社) 1999. 06. 15, 【0027】 (ファミリーなし)	1, 2