

(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
2018年4月5日(05.04.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/062266 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01) *C09J 7/00* (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/034946
- (22) 国際出願日: 2017年9月27日(27.09.2017)
- (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 2016-194012 2016年9月30日(30.09.2016) JP
- (71) 出願人: ユニチカ株式会社 (UNITIKA LTD.)
[JP/JP]; 〒6600824 兵庫県尼崎市東本町 1
丁目 5 0 番地 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 坪田 将幸 (TSUBOTA Masayuki);
〒6110021 京都府宇治市宇治樋ノ尻 3 1 -
3 ユニチカ株式会社宇治事業所内 Kyoto
(JP). 野田 敦子 (NODA Atsuko); 〒6110021 京
都府宇治市宇治樋ノ尻 3 1 - 3 ユニチカ
株式会社宇治事業所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人森本国際特許事
務所 (MORIMOTO INT'L PATENT OFFICE);
〒5500004 大阪府大阪市西区靱本町 1
丁目 1 1 番 7 号 信濃橋三井ビルデ
ィング 3 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: MOLD RELEASE SHEET

(54) 発明の名称: 離型シート

(57) Abstract: A mold release sheet comprising a semi-aromatic polyamide resin film and a resin layer formed in the resin film, said mold release sheet being characterized in that the resin layer contains an acid-modified polyolefin resin containing an acid-modified component in an amount of 2 to 6% by mass and a cross-linking agent.

(57) 要約: 半芳香族ポリアミド樹脂フィルム上に樹脂層が設けられた離型シートであって、樹脂層が、酸変性成分の割合が2~6質量%である酸変性ポリオレフィン樹脂と、架橋剤とを含有することを特徴とする離型シート。



WO 2018/062266 A1

明 細 書

発明の名称： 離型シート

技術分野

[0001] 本発明は半芳香族ポリアミド樹脂フィルムと樹脂層からなり、高温に晒されても離型性に優れた離型シートに関する。

背景技術

[0002] 離型シートは、工業分野に広く使用され、その具体的用途として、プリント配線板、フレキシブルプリント配線板、多層プリント配線板などの製造のための工程材料や、粘着材料、液晶ディスプレイ用部品などの保護材料や、イオン交換膜、セラミックグリーンシートなどのシート状構造体の成形材料などを挙げることができる。

[0003] 近年、上記配線板や部品は、小型化、軽量化に伴い、製造時の高温加工工程が増えてきている。これに伴い、前記工程材料や保護材料においても、部品等に貼りついた状態で、高温加工の工程を経て、その後離型する場合がある。また、粘着材料の保護フィルムとして、50℃程度の高温環境下で長期間保管後、離型する場合もある。

[0004] 例えば特許文献1に開示されている離型フィルムは、ポリエチレンテレフタレートフィルムを基材とするものであり、リフローはんだ工程等の200℃を超えるような加工工程では、基材の耐熱性が不十分であり、用いることができなかった。

[0005] 特許文献2には、耐熱性を有するポリアミドフィルムを基材とする耐熱離型フィルムが開示されている。ポリアミドフィルムは、高分子フィルムの中でも高い耐熱性を有しており、高温加工しても離型シートの基材として用いることができるが、高価であるという問題がある。また、特許文献2の離型フィルムは、離型層がシリコン化合物を含有しているので、高温域で使用した場合、シリコン化合物が分解し低分子量シリコンが被着体に移行し、粘着材料のような被着体では、離型後の粘着性（残存接着率）が低下する

ことから、粘着材料の離型フィルムとしては不向きであった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第2009/025063号

特許文献2：特開2014-091763号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の課題は、かかる問題を解消し、基材フィルムがポリイミドフィルムに代わる安価なフィルムであり、リフローはんだ工程などの200℃を超える高温域工程での使用においても、離型性能が良好であり、また、粘着材料の保護フィルムとして50℃程度の高温環境で長期間保管した場合であっても、離型性が低下せずに離型でき、離型後の被着体表面を汚染することがない離型シートを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決するために検討を行なった結果、半芳香族ポリアミド樹脂フィルム上に、特定組成の酸変性ポリオレフィン樹脂と架橋剤を含有する樹脂層を設けることによって、上記課題が解決できることを見出し、本発明に到達した。

[0009] すなわち、本発明の要旨は下記のとおりである。

(1) 半芳香族ポリアミド樹脂フィルム上に樹脂層が設けられた離型シートであって、樹脂層が、酸変性成分の割合が2～6質量%である酸変性ポリオレフィン樹脂と、架橋剤とを含有することを特徴とする離型シート。

(2) 酸変性ポリオレフィン樹脂100質量部に対して、架橋剤の含有量が1～50質量部であることを特徴とする(1)記載の離型シート。

(3) 架橋剤がカルボジイミド基含有化合物および／またはオキサゾリン基含有化合物であることを特徴とする(1)または(2)記載の離型シート。

(4) 半芳香族ポリアミド樹脂が、テレフタル酸を主成分とするジカルボン

酸成分を含むとともに、炭素数が4～15である脂肪族ジアミンを主成分とするジアミン成分を含むことを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の離型シート。

(5) 半芳香族ポリアミド樹脂がナイロン9Tまたはナイロン10Tであることを特徴とする(4)記載の離型シート。

(6) 樹脂層が、さらにポリビニルアルコールを含有することを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載の離型シート。

(7) 酸変性ポリオレフィン樹脂100質量部に対して、ポリビニルアルコールの含有量が5質量部以上であることを特徴とする(6)記載の離型シート。

(8) ポリビニルアルコールのケン化度が99%以下であることを特徴とする(6)または(7)記載の離型シート。

発明の効果

[0010] 本発明の離型シートは、基材フィルムが安価であり、200℃を超えるような高温域で使用しても良好な離型性を有し、50℃程度の高温環境下で長期間保管した場合でも離型性が良好であり、離型後の被着体表面を汚染することがないため、被着体として貼り付けた粘着材料は、離型後の残存接着率が高いものである。さらに、本発明の離型シートは、フッ素などハロゲン元素を含む離型剤を用いないため、廃棄時の環境への負荷も少ない。

本発明の離型シートは、プリント配線板などを製造におけるリフローはんだ工程のような高温域工程で使用する離型シートとして好適である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の離型シートは、酸変性ポリオレフィン樹脂と架橋剤を含有する樹脂層が、半芳香族ポリアミド樹脂フィルム上に設けられたものである。

[0012] 本発明の離型シートは、基材として半芳香族ポリアミド樹脂フィルムを使用する。このフィルムを構成する半芳香族ポリアミド樹脂は、ジカルボン酸成分とジアミン成分から構成され、ジカルボン酸成分またはジアミン成分中

に芳香族成分を有するものであり、芳香族ジカルボン酸成分と脂肪族ジアミン成分とから構成されることが好ましい。

[0013] 芳香族ジカルボン酸成分は、テレフタル酸を主成分とすることが好ましく、60モル%以上含有することがより好ましく、70モル%以上含有することがさらに好ましく、85モル%以上含有することが特に好ましい。テレフタル酸の含有量が60モル%未満の場合には、得られるフィルムの耐熱性、低吸水性が低下する。

テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分としては、例えば、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸（1, 2-体、1, 3-体、1, 4-体、1, 5-体、1, 6-体、1, 7-体、1, 8-体、2, 3-体、2, 6-体、2, 7-体）が挙げられる。

芳香族ジカルボン酸成分には、本発明の効果を損なわない範囲で、他のジカルボン酸が含まれてもよい。他のジカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テトラデカン二酸、オクタデカン二酸などの脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。

[0014] 脂肪族ジアミン成分は、炭素数4～15の脂肪族ジアミンを主成分として含むことが好ましく、炭素数6～12の脂肪族ジアミンを主成分として含むことがより好ましく、炭素数9～12の脂肪族ジアミンを主成分として含むことがさらに好ましく、炭素数9～10の脂肪族ジアミンを主成分として含むことが特に好ましい。

脂肪族ジアミン成分は、炭素数4～15の脂肪族ジアミンを60モル%以上含有することが好ましく、75モル%以上含有することがより好ましく、90モル%以上含有することがさらに好ましい。炭素数4～15の脂肪族ジアミンの含有量を60モル%以上とすることで、得られるフィルムは、耐熱性と生産性を両立させることができる。炭素数4～15の脂肪族ジアミンは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。なお、2種以上を併用する場合、含有量はそれらの合計とする。

- [0015] 炭素数が4～15の脂肪族ジアミンとしては、1，4-ブタンジアミン、1，5-ペンタンジアミン、1，6-ヘキサンジアミン、1，7-ヘプタンジアミン、1，8-オクタンジアミン、1，9-ノナンジアミン、1，10-デカンジアミン、1，11-ウンデカンジアミン、1，12-ドデカンジアミン、1，13-トリデカンジアミン、1，14-テトラデカンジアミン、1，15-ペンタデカンジアミン等の直鎖状脂肪族ジアミン、2-メチル-1，8-オクタンジアミン、4-メチル-1，8-オクタンジアミン、5-メチル-1，9-ノナンジアミン、2，2，4-／2，4，4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2-メチル-1，5-ペンタンジアミン、2-メチル-1，6-ヘキサンジアミン、2-メチル-1，7-ヘプタンジアミンなどの分岐鎖状脂肪族ジアミンが挙げられる。
- [0016] 脂肪族ジアミン成分には、本発明の効果を損なわない範囲で、他のジアミンが含まれてもよい。他のジアミンとしては、例えば、イソホロンジアミン、ノルボルナンジメチルアミン、トリシクロデカンジメチルアミンなどの脂環式ジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミンなどの芳香族ジアミンが挙げられる。
- [0017] 半芳香族ポリアミド樹脂は、本発明の効果を損なわない範囲で、 ϵ -カプロラクタム、 ζ -エナントラクタム、 η -カプリルラクタム、 ω -ラウロラクタムなどのラクタム類が共重合されてもよい。
- [0018] 半芳香族ポリアミド樹脂の具体例としては、ナイロン4T、ナイロン6T、ナイロン9T、ナイロン10T、ナイロン11T、ナイロン12T、ナイロン6I、ナイロン6／6T、ナイロン6／6I、ナイロン6／6T／6Iなどが挙げられる。ここで、Tはテレフタル酸を示し、Iはイソフタル酸を示す。なかでも、酸変性成分との密着性の観点でナイロン9T、ナイロン10Tが好ましい。
- [0019] 半芳香族ポリアミド樹脂は、重合触媒や末端封止剤が含まれてもよい。末端封止剤としては、例えば、酢酸、ラウリン酸、安息香酸、オクチルアミン

、シクロヘキシルアミン、アニリンが挙げられる。また、重合触媒としては、例えば、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、またはそれらの塩等が挙げられる。

[0020] 半芳香族ポリアミド樹脂の融点（ T_m ）は、 260°C 以上であることが好ましく、 $270\sim 350^\circ\text{C}$ であることがより好ましい。半芳香族ポリアミド樹脂の T_m がこの範囲であると得られる半芳香族ポリアミド樹脂フィルムは、熱分解（熱劣化）が抑制され、かつ得られる離型シートは、プリント基板の工程材料として用いた際のリフローはんだ加工工程後でも容易に離型することができる。半芳香族ポリアミド樹脂の融点は、原料および組成を選択することによって上記範囲に調節することができる。

[0021] 半芳香族ポリアミド樹脂の極限粘度は、 $0.8\sim 2.0\text{ dL/g}$ であることが好ましく、 $0.9\sim 1.8\text{ dL/g}$ であることがより好ましい。半芳香族ポリアミド樹脂は、極限粘度が 0.8 dL/g 以上であると、機械的強度に優れたフィルムを作製することができるが、 2.0 dL/g を超えると、フィルムを生産することが困難となる場合がある。

[0022] 半芳香族ポリアミド樹脂は、結晶性ポリアミドを製造する方法として知られている任意の方法を用いて製造することができる。例えば、酸クロライドとジアミン成分とを原料とする溶液重合法または界面重合法（A法）、あるいはジカルボン酸成分とジアミン成分とを原料として低重合物を作製し、該低重合物を熔融重合または固相重合により高分子量化する方法（B法）、ジカルボン酸成分とジアミン成分とを原料として塩および低重合物の破砕混合物を生成しこれを固相重合する方法（C法）、ジカルボン酸成分とジアミン成分とを原料として塩を生成しこれを固相重合する方法（D法）などが挙げられる。中でも、C法およびD法が好ましく、D法がより好ましい。C法およびD法は、B法に比べて、塩および低重合物の破砕混合物や塩を低温で生成することができ、また、塩および低重合物の破砕混合物や、塩の生成時に多量の水を必要としない。そのため、ゲル状体の発生を低減でき、フィッシュアイを低減することができる。

[0023] B法では、例えば、ジアミン成分、ジカルボン酸成分および重合触媒を一括で混合することで調製されたナイロン塩を、200～250℃の温度で加熱重合することで、低重合物を得ることができる。低重合物の極限粘度は、0.1～0.6 dL/gであることが好ましい。低重合物の極限粘度をこの範囲とすることで、続く固相重合や溶融重合において、ジカルボン酸成分におけるカルボキシル基とジアミン成分におけるアミノ基のモルバランスの崩れを生じさせず、重合速度を速くすることができるという利点がある。低重合物の極限粘度が0.1 dL/g未満であると、重合時間が長くなり、生産性に劣る場合がある。一方、0.6 dL/gを超えると、得られる半芳香族ポリアミド樹脂が着色してしまう場合がある。

低重合物の固相重合は、好ましくは、減圧下または不活性ガス流通下でおこなわれる。また、固相重合の温度は200～280℃であることが好ましい。固相重合の温度をこの範囲とすることで、得られる半芳香族ポリアミド樹脂の着色やゲル化を抑制することができる。固相重合の温度が200℃未満であると、重合時間が長くなるため生産性に劣る場合がある。一方、280℃を超えると、得られる半芳香族ポリアミド樹脂において、着色やゲル化が発現する場合がある。

低重合物の溶融重合は、好ましくは、350℃以下の温度で行われる。重合温度が350℃を超えると、半芳香族ポリアミド樹脂の分解や熱劣化が促進される場合がある。そのため、このような半芳香族ポリアミド樹脂から得られたフィルムは、強度や外観に劣ることがある。なお、上記の溶融重合には、溶融押出機を用いた溶融重合も含まれる。

[0024] C法では、例えば、溶融状態の脂肪族ジアミンと固体の芳香族ジカルボン酸とからなる懸濁液を攪拌混合し、混合液を得る。そして、この混合液において、最終的に生成する半芳香族ポリアミド樹脂の融点未満の温度で、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンの反応による塩の生成反応と、生成した塩の重合による低重合物の生成反応とをおこない、塩および低重合物の混合物を得る。この場合、反応をさせながら破碎をおこなってもよいし、反応後に

一旦取り出してから破碎をおこなってもよい。そして、得られた反応生成物を、最終的に生成する半芳香族ポリアミド樹脂の融点未満の温度で固相重合し、所定の分子量まで高分子量化させ、半芳香族ポリアミド樹脂を得る。固相重合は、重合温度180～270℃、反応時間0.5～10時間で、窒素等の不活性ガス気流中でおこなうことが好ましい。

[0025] D法では、例えば、芳香族ジカルボン酸粉末を、予め脂肪族ジアミンの融点以上、かつ芳香族ジカルボン酸の融点以下の温度に加熱し、この温度の芳香族ジカルボン酸粉末に、芳香族ジカルボン酸の粉末の状態を保つように、実質的に水を含有させずに、脂肪族ジアミンを添加して塩を作製する。そして、得られた塩を最終的に生成する半芳香族ポリアミド樹脂の融点未満の温度で固相重合し、所定の分子量まで高分子量化させ、半芳香族ポリアミド樹脂を得る。固相重合は、重合温度180～270℃、反応時間0.5～10時間で、窒素等の不活性ガス気流中でおこなうことが好ましい。

[0026] 半芳香族ポリアミド樹脂として、市販品を好適に使用することができる。このような市販品としては、例えば、クラレ社製の「ジェネスタ（登録商標）」、ユニチカ社製「ゼコット（登録商標）」、三菱エンジニアリングプラスチック社製「レニー（登録商標）」、三井化学社製「アーレン（登録商標）」、BASF社製「ウルトラミッド（登録商標）」、アルケマ社製「リルサンHT（登録商標）」などが挙げられる。

[0027] 本発明において、半芳香族ポリアミド樹脂フィルムは、上記半芳香族ポリアミド樹脂から構成されるものであり、その諸特性をより向上させるために、フィルムとしての諸特性を犠牲にしない範囲内で、必要に応じて、滑剤、チタンなどの顔料、染料などの着色剤、着色防止剤、熱安定剤、ヒンダードフェノール、リン酸エステルや亜リン酸エステルなどの酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系化合物などの耐候性改良剤、臭素系やリン系の難燃剤、可塑剤、離型剤、タルクなどの強化剤、改質剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、防曇剤、各種ポリマー樹脂等の添加剤を含有してもよい。

滑り性を良好なものとする滑剤用の微粒子としては、たとえばシリカ、ア

ルミナ、二酸化チタン、炭酸カルシウム、カオリン、硫酸バリウム等の無機系粒子を挙げることができる。また、有機系微粒子として、たとえばアクリル系樹脂粒子、メラミン樹脂粒子、シリコン樹脂粒子、架橋ポリスチレン粒子などを挙げることができる。微粒子の平均粒径は、 $0.05 \sim 5.0 \mu\text{m}$ の範囲内で、摩擦特性、光学特性、その他のフィルムに対する要求特性に応じて選択することができる。

[0028] 上記添加剤を半芳香族ポリアミド樹脂フィルムに含有させる方法として、各種の方法を用いることができる。その代表的な方法として、下記のような方法を挙げることができる。

(ア) 半芳香族ポリアミド樹脂の重合時に添加する方法

(イ) 半芳香族ポリアミド樹脂に直接添加し、熔融混練したペレットを準備するマスターバッチ法

(ウ) フィルム製膜時に半芳香族ポリアミド樹脂に直接添加し、押出機で熔融混練する方法

(エ) フィルム製膜時に押出機に直接添加し、熔融混練する方法

[0029] 半芳香族ポリアミド樹脂フィルムの原料は、バージン原料同士を混合したものでよく、また、半芳香族ポリアミド樹脂フィルムを製造する際に生成する規格外のフィルムや、耳トリムとして発生するスクラップ混合物や、該スクラップ混合物にバージン原料を加えて調製したものでよい。これらの混合は、公知の装置でドライブレンドする方法、一軸または二軸の押出機を用いて熔融混練し混合する練り込み法等の公知の方法で行うことができる。

[0030] 半芳香族ポリアミド樹脂フィルムの表面は、樹脂層との接着性を良好にするために、コロナ処理、プラズマ処理、酸処理、火炎処理等を施してもよい。

[0031] 次に樹脂層について説明する。

半芳香族ポリアミド樹脂フィルム上に設けられる樹脂層は、酸変性ポリオレフィン樹脂と架橋剤とを含有する。

酸変性ポリオレフィン樹脂は、酸変性成分の割合が、 $2 \sim 6$ 質量%である

ことが必要であり、2～5質量%であることが好ましい。酸変性成分の割合が2質量%未満の場合は、樹脂層に含まれる酸変性ポリオレフィン樹脂中の極性基の割合が少なくなるため、半芳香族ポリアミド樹脂フィルム基材との十分な密着性が得られず、被着体との離型性が劣るだけでなく、被着体を汚染する可能性がある。被着体が粘着材料の場合は残存接着率を低下させる場合がある。一方、酸変性成分の割合が6質量%を超える場合は、樹脂層の耐熱性が低下し、高温処理後の被着体との離型性が低下する傾向がある。

[0032] 酸変性ポリオレフィン樹脂を構成する酸変性成分としては、不飽和カルボン酸成分が挙げられる。不飽和カルボン酸成分としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、フマル酸、クロトン酸等のほか、不飽和ジカルボン酸のハーフエステル、ハーフアミド等が挙げられる。中でも、樹脂の分散安定性の面から、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸が特に好ましい。これらの酸変性成分は酸変性ポリオレフィン樹脂中に2種類以上含まれていてもよい。

[0033] また、基材との密着性向上の観点で、酸変性ポリオレフィン樹脂は、側鎖に酸素原子を含むエチレン性不飽和成分を含有していてもよい。側鎖に酸素原子を含むエチレン性不飽和成分としては、(メタ)アクリル酸と炭素数1～30のアルコールとのエステル化物が挙げられ、中でも入手のし易さの点から、(メタ)アクリル酸と炭素数1～20のアルコールとのエステル化物が好ましい。そのような化合物の具体例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ステアリル等が挙げられる。これらの混合物を用いてもよい。この中で、基材フィルムとの接着性の点から、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチルがより好ましく、アクリ

ル酸エチル、アクリル酸ブチルがさらに好ましく、アクリル酸エチルが特に好ましい。「(メタ)アクリル酸～」とは、「アクリル酸～またはメタクリル酸～」を意味する。

[0034] 側鎖に酸素原子を含むエチレン性不飽和成分は、酸変性成分と同様、分子内に極性基を有している。そのため側鎖に酸素原子を含むエチレン性不飽和成分を酸変性ポリオレフィン樹脂中に含めることによって、基材との密着性が高くなる一方、側鎖に酸素原子を含むエチレン性不飽和成分が多すぎると、被着体との離型性が低下する可能性がある。酸変性ポリオレフィン樹脂中に含まれる側鎖に酸素原子を含むエチレン性不飽和成分の割合は、40質量%以下であることが好ましく、35質量%以下であることがより好ましく、30質量%以下であることがさらに好ましく、18質量%以下であること特に好ましい。

[0035] 酸変性ポリオレフィン樹脂は、オレフィン成分を主成分とし、酸変性成分により変性された樹脂である。酸変性ポリオレフィン樹脂を構成するオレフィン成分としては、特に限定されないが、エチレン、プロピレン、イソブチレン、2-ブテン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン等の炭素数2～6のアルケンが好ましい。また、これらの混合物であってもよい。なかでも、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン等の炭素数2～4のアルケンがより好ましく、エチレン、プロピレンがさらに好ましい。樹脂層の表面平滑性、アクリル系粘着材料との離型性の観点で、酸変性ポリオレフィン樹脂のオレフィン成分はエチレンが最も好ましい。一方、エポキシプリプレグとの離型性の観点で、酸変性ポリオレフィン樹脂のオレフィン成分はプロピレンが最も好ましい。特に200℃以上の高温域での離型性の観点で、プロピレン成分が酸変性ポリオレフィン樹脂の50質量%以上であることが好ましく、60%以上がより好ましく、90%以上がさらに好ましく、95質量%以上が特に好ましい。

[0036] 本発明に用いられる酸変性ポリオレフィン樹脂には、その他のモノマーが、少量、共重合されていてもよい。例えば、ジエン類、(メタ)アクリロニ

トリル、ハロゲン化ビニル類、ハロゲン化ビリニデン類、一酸化炭素、二酸化硫黄等が挙げられる。

[0037] 酸変性ポリオレフィン樹脂を構成する各成分は、酸変性ポリオレフィン樹脂中に共重合されていればよく、その形態は限定されない。共重合の状態としては、例えば、ランダム共重合、ブロック共重合、グラフト共重合（グラフト変性）などが挙げられる。

[0038] 本発明に用いることができる酸変性ポリオレフィン樹脂としては、アルケマ社製のボンダインシリーズ、三井・デュポンポリケミカル社製のニクレルシリーズや、日本ポリエチレン社製のレクスパールシリーズ、三洋化成社製のユーメックスシリーズ、エポニック社製のベストプラスシリーズ、ダウ・ケミカル社製のプリマコールシリーズ、三井化学社製のアドマーシリーズ、東洋紡社製のトーヨータックシリーズなどの商品が挙げられる。

[0039] 樹脂層に含まれる架橋剤としては、自己架橋性を有する架橋剤、カルボキシル基と反応する官能基を分子内に複数個有する化合物等を用いることができ、このうちイソシアネート化合物、メラミン化合物、尿素化合物、エポキシ化合物、カルボジイミド基含有化合物、オキサゾリン基含有化合物等が好ましく、特に、カルボジイミド基含有化合物、オキサゾリン基含有化合物が効果的である。これらの架橋剤は組み合わせて使用してもよい。架橋剤を含むことにより樹脂層の凝集力や耐水性などの各種性能をさらに向上させることができる。架橋剤の含有量は、酸変性ポリオレフィン樹脂100質量部に対して1～50質量部であることが好ましく、2～40質量部であることがより好ましく、2～30質量部であることがさらに好ましい。架橋剤の含有量が1質量部未満であると、樹脂層の凝集力が弱くなり、樹脂層が被着体に移行しやすくなり、残存接着率が低下する傾向にあり、50質量部を超えると樹脂層と被着体との間で反応を生じ、離型性に乏しくなることがある。

[0040] カルボジイミド基含有化合物は、分子中に1つ以上のカルボジイミド基を有しているものであれば特に限定されるものではない。カルボジイミド基含有化合物は、1つのカルボジイミド部分において、酸変性ポリオレフィン樹

脂の酸変性部分における2つのカルボキシル基と反応し、架橋を達成する。カルボジイミド基含有化合物の具体例として、例えば、p-フェニレンービス(2,6-キシリルカルボジイミド)、テトラメチレンービス(t-ブチルカルボジイミド)、シクロヘキサン-1,4-ビス(メチレン-t-ブチルカルボジイミド)などのカルボジイミド基を有する化合物や、カルボジイミド基を有する重合体であるポリカルボジイミドが挙げられる。これらの1種または2種以上を用いることができる。これらの中でも、取り扱いやすさから、ポリカルボジイミドが好ましい。

[0041] ポリカルボジイミドの市販品としては、日清紡社製のカルボジライトシリーズが挙げられる。商品名を用いて説明すると、より具体的には、水溶性タイプの「SV-02」、「V-02」、「V-02-L2」、「V-04」；エマルジョンタイプの「E-01」、「E-02」；有機溶液タイプの「V-01」、「V-03」、「V-07」、「V-09」；無溶剤タイプの「V-05」が挙げられる。

[0042] オキサゾリン基含有化合物は、分子中にオキサゾリン基を2つ以上有しているものであれば、特に限定されるものではない。オキサゾリン基含有化合物は、2つのオキサゾリン部分のそれぞれにおいて、酸変性ポリオレフィン樹脂の酸変性部分における1つのカルボキシル基とアミドエステルを形成し、架橋を達成する。オキサゾリン基含有化合物の具体例として、例えば、2,2'-ビス(2-オキサゾリン)、2,2'-エチレンービス(4,4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2,2'-p-フェニレンービス(2-オキサゾリン)、ビス(2-オキサゾリニルシクロヘキサン)スルフィドなどのオキサゾリン基を有する化合物や、オキサゾリン基含有ポリマーが挙げられる。これらの1種または2種以上を用いることができる。これらの中でも、取り扱いやすさからオキサゾリン基含有ポリマーが好ましい。

[0043] オキサゾリン基含有ポリマーの市販品としては、日本触媒社製のエポクロスシリーズが挙げられる。商品名を用いて説明すると、より具体的には、水溶性タイプの「WS-500」、「WS-700」；エマルジョンタイプの

「K-1010E」、「K-1020E」、「K-1030E」、「K-2010E」、「K-2020E」、「K-2030E」などが挙げられる。

[0044] 本発明において、樹脂層は、離型性向上の観点でポリビニルアルコールを含有していることが好ましい。ポリビニルアルコールは、特に限定されないが、ビニルエステルの重合体を完全または部分ケン化したものなどが挙げられる。ポリビニルアルコールは、樹脂層中に含有することによって、樹脂層と基材フィルムとの密着性を向上させ、また樹脂層と被着体との離型性を向上させる効果を奏する。また、ポリビニルアルコールは、架橋剤と併用することで、樹脂層の表面に微小突起を形成するため、樹脂層は、易滑性が著しく向上する。本発明におけるポリビニルアルコールは、後述のように液状物として使用する場合のために、水溶性を有していることが好ましい。

[0045] ポリビニルアルコールは、樹脂層の表面平滑性、高温域での離型性の観点で、ケン化度が99%以下であることが好ましく、98%以下であることがより好ましく、95%以下であることがさらに好ましい。

[0046] ポリビニルアルコールの平均重合度は、特に限定されるものではなく、300~5000の範囲が例示できるが、樹脂層を形成する塗布液の安定性向上の観点からは300~2000が好ましい。

[0047] 市販のポリビニルアルコールとしては、日本酢ビ・ポバール社の「J-ポバール」の具体的な商品名「JC-05」、「JT-05」、「JP-15」、「VC-10」、「ASC-05X」、「UMR-10HH」；クラレ社の「クラレポバール」の具体的な商品名「PVA-103」、「PVA-105」や、「エクセバール」の具体的な商品名「AQ4104」、「HR3010」；電気化学工業社の「デンカポバール」の具体的な商品名「PC-1000」、「PC-2000」などが挙げられる。

[0048] ポリビニルアルコールを含有させる場合には、その含有量は、高温域での離型性の観点から、酸変性ポリオレフィン樹脂100質量部に対して5質量部以上であることが好ましい。また、樹脂層形成用液状物の安定性を良好に保ち塗布斑を生じにくくするために、1000質量部以下であることが好ま

しい。ポリビニルアルコールの含有量の下限は、酸変性ポリオレフィン樹脂 100質量部に対して10質量部以上であることがより好ましく、20質量部以上であることがさらに好ましい。また、上限は、500質量部以下がより好ましく、300質量部以下がさらに好ましい。

[0049] 本発明において、樹脂層は、粗面化物質として無機粒子および／または有機粒子を含有していてもよいが、必ずしも含んでいる必要はない。通常、フィルムに滑り性を付与するために、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化カルシウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ケイ素、ケイ酸ソーダ、水酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化錫、三酸化アンチモン、カーボンブラック、二硫化モリブデン等の無機粒子や、アクリル系架橋重合体、スチレン系架橋重合体、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、フェノール樹脂、ナイロン樹脂、ポリエチレンワックス等の有機粒子等が添加されていることが多い。しかし、無機粒子の添加には、水分散液中での粒子の凝集による粗大粒子の発生や、沈降、また、樹脂層表面からの粒子の脱落などの問題を残している。無機粒子は、酸変性ポリオレフィン樹脂100質量部に対して0.5質量部以下であることが好ましく、0.1質量部以下であることがより好ましく、含んでいないことが特に好ましい。一方、有機粒子の添加には、フィルムの滑り性は著しく向上するが、基材ポリエステルと樹脂層の界面および樹脂層表面へブリードアウトして、樹脂層と基材との密着性が低下したり、剥離時の被着体が汚染されるという問題がある。そのため、有機粒子は、酸変性ポリオレフィン樹脂100質量部に対して0.5質量部以下であることが好ましく、0.1質量部以下であることがより好ましく、含んでいないことが特に好ましい。

[0050] 本発明において、樹脂層表面の表面粗さは特に限定されないが、算術平均高さSaが0.001~0.100 μ mであることが好ましく、樹脂層表面の平坦性が要求される用途ではSaが0.001~0.050 μ mであることがより好ましく、0.001~0.030 μ mであることがさらに好まし

い。樹脂層の表面粗さが上記範囲であることにより、離型フィルムを剥離した後の被着体表面に、凹凸形状を転写させることが少ない。

[0051] 本発明において、樹脂層の厚みは、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.03 \sim 0.7 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。樹脂層は、厚みが $0.01 \mu\text{m}$ 未満では十分な離型性が得られず、厚みが $1 \mu\text{m}$ を超えると、離型性は飽和状態で良化しないばかりか、被着体の残存接着率が低下する場合がある。

[0052] 本発明において、樹脂層は、酸変性ポリオレフィン樹脂と架橋剤を液状媒体中に含有してなる液状物を、基材となる半芳香族ポリアミド樹脂フィルムに塗布したのち乾燥するという製造方法によって、工業的に簡便に得ることができる。液状媒体は水性媒体であることが好ましい。

[0053] 本発明において、液状物を構成する水性媒体とは、水と両親媒性有機溶剤とを含み水の含有量が2質量%以上である溶媒を意味し、水のみでもよい。両親媒性有機溶剤とは、 20°C における有機溶剤に対する水の溶解性が5質量%以上である有機溶剤をいう（ 20°C における有機溶剤に対する水の溶解性については、例えば「溶剤ハンドブック」（講談社サイエンティフィック、1990年第10版）等の文献に記載されている）。具体的には、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール等のアルコール類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸-*n*-プロピル、酢酸イソプロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、炭酸ジメチル等のエステル類、そのほか、アンモニア、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、*N,N*-ジメチルエタノールアミン、*N,N*-ジエチルエタノールアミン、*N*-ジエタノールアミン等の有機アミン化合物、2-ピロリドン、*N*-メチル-2-ピロリドンなどのラクタム類等を挙げるができる。

[0054] 液状物には、その性能が損なわれない範囲で、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、着色剤などを添加することもできる。

- [0055] 酸変性ポリオレフィン樹脂と架橋剤を含有する液状物は、例えば、酸変性ポリオレフィン樹脂の液状物と、架橋剤またはその水性溶液とを混合して得ることができ、酸変性ポリオレフィン樹脂の液状物としては、水性分散体を用いることができる。水性分散化する方法は、特に限定されないが、例えば、国際公開W002/055598号に記載された方法が挙げられる。
- [0056] 水性媒体中の酸変性ポリオレフィン樹脂の分散粒子径は、他の成分との混合時の安定性および混合後の保存安定性の点から、数平均粒子径が1 μm 以下であることが好ましく、0.8 μm 以下であることがより好ましい。このような粒径はW002/055598号に記載の製法により達成可能である。なお、酸変性ポリオレフィン樹脂の数平均粒子径は動的光散乱法によって測定される。
- [0057] 水性分散体の固形分含有率は、特に限定されるものではないが、水性分散体の粘性を適度に保つためには、1～60質量%が好ましく、5～30質量%がより好ましい。
- [0058] 水性分散体と架橋剤またはその水性溶液とを混合して得られる液状物の固形分含有率は、積層条件、目的とする厚さや性能等により適宜選択でき、特に限定されるものではない。しかし、液状物の粘性を適度に保ち、かつ、均一な樹脂層を形成させるためには、2～30質量%が好ましく、3～20質量%がより好ましい。
- [0059] 液状物を基材に塗布する方法としては、公知の方法、例えばグラビアロールコーティング、リバースロールコーティング、ワイヤーバーコーティング、リップコーティング、エアナイフコーティング、カーテンフローコーティング、スプレーコーティング、浸漬コーティング、はけ塗り法等を挙げることができる。
- [0060] コーティングは、延伸後のフィルムに施すことも、延伸前のフィルムに施すことも可能であり、あるいは延伸機の直前で塗布し、かつ延伸機の予熱区間で乾燥、皮膜形成させることも可能である。
- [0061] 次に、半芳香族ポリアミド樹脂フィルムの製造方法について説明する。

半芳香族ポリアミド樹脂フィルムの製造においては、前記の半芳香族ポリアミド樹脂やこれに添加剤を配合したものを押出機で熔融押し出し、TダイやIダイなどのフラットダイから熔融ポリマーをシート状に吐出し、冷却ロールやスチールベルトなどの移動冷却体の冷却面に接触させて冷却することにより未延伸シートを得る。

この時、押し出し温度は半芳香族ポリアミド樹脂の融点（ T_m ）以上 370°C 以下であることが好ましい。押し出し温度が融点以下になると粘度が上昇して押し出しできなくなるおそれがあり、 370°C を超えると、半芳香族ポリアミド樹脂が分解してしまうおそれがある。

移動冷却体の温度は $40\sim 120^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $45\sim 90^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、 $45\sim 60^{\circ}\text{C}$ であることがさらに好ましい。通常、ポリアミドは、結晶化速度が速く、徐冷すると結晶が成長して延伸が困難になるため、冷却効率を高めることと移動冷却体への水滴の結露を抑制することを両立させるため、室温近傍に急冷することが常道である。

移動冷却体の温度が 120°C を超える場合は、熔融ポリマーは、移動冷却体上で適度な硬さを発現するまでの時間が長くなって、未延伸シートが移動冷却体から外れにくくなる。その結果、たとえば移動冷却体がロールである場合には、未延伸シートが破断してロールへの巻き付きが生じたり、破断しなくても未延伸シートがロールから外れるときの勢いで脈打ちが生じたりする。また未延伸シート中に大きさのバラついた結晶が生成して、延伸ムラが発生したり延伸が困難になったりする。

また、半芳香族ポリアミド樹脂は、 40°C 未満の移動冷却体で急冷すると、それによって、熔融ポリマーにおける移動冷却体（冷却ロール）に未だ接触していない部分が硬くなり、その硬くなった部分は移動冷却体（冷却ロール）に密着しなくなる。結果として、未延伸シートは、移動冷却体に密着する部分と密着しない部分が現れ、安定して操業できなくなる。また、その後の延伸工程で破断、あるいは、不均一な延伸が起こる。これは、結晶化速度が速いという樹脂特性に加えて、ガラス転移温度（ T_g ）が高く、さらに、

低温領域では弾性率が高く硬い樹脂特性が、移動冷却体との均一な密着を妨げ、局所的な冷却速度ムラを生じていることが原因していると考えられる。

溶融ポリマーを均一に冷却固化して未延伸シートを得るために、溶融ポリマーを移動冷却体に密着させて冷却固化するための方法として、エアナイフキャスト法、静電印加法、バキュームチャンバ法等の方法を使用することができる。

[0062] 得られた未延伸シートは、通常、厚みが $10\mu\text{m}\sim 3\text{mm}$ 程度であり、そのままでも低吸水性、耐薬品性等の優れた特性を有しているが、 $0.5\mu\text{m}\sim 1.5\text{mm}$ 程度の厚みまで二軸延伸することにより、低吸水性、耐薬品性、耐熱性、力学強度がさらに向上する。

二軸延伸方法として、フラット式逐次二軸延伸法、フラット式同時二軸延伸法、チューブラ法等を用いることができる。なかでも、フィルム厚み精度が良く、フィルム巾方向の物性が均一であることから、フラット式同時二軸延伸法が最適である。

フラット式同時二軸延伸法のための延伸装置としては、スクリー式テンター、パンタグラフ式テンター、リニアモーター駆動クリップ式テンターなどを用いることができる。

延伸倍率は、最終的に得られる半芳香族ポリアミド樹脂フィルムの耐熱性や力学強度が優れるために、縦方向(MD)および横方向(TD)にそれぞれ $1.5\sim 10$ 倍の範囲であることが好ましく、 $2\sim 5$ 倍であることがより好ましい。

延伸速度は、MDとTDの延伸歪み速度がいずれも $400\%/min$ を超えることが好ましく、 $800\sim 12000\%/min$ であることがより好ましく、 $1200\sim 6000\%/min$ であることがより好ましい。歪み速度が $400\%/min$ 以下であると、延伸の途中で結晶が成長して、フィルムが破断し、反対に歪み速度が速すぎると、未延伸シートは、変形に追従できなくなって破断する場合がある。

延伸温度は、半芳香族ポリアミド樹脂の T_g 以上であることが好ましく、

T_g を超えかつ ($T_g + 50$) °C 以下であることがより好ましい。延伸温度が T_g 未満の場合は、フィルムの破断が生じやすく、安定した製造を行うことができず、反対に ($T_g + 50$) °C を超えると、延伸ムラが生じる場合がある。

[0063] 半芳香族ポリアミド樹脂フィルムは、上記のような延伸を行った後、延伸時に使用したクリップでフィルムを把持したまま、必要に応じて熱固定処理を行うことが好ましい。好ましい熱固定処理温度は、 $250 \sim (T_m - 5)$ °C であり、 $280 \sim (T_m - 10)$ °C であることがより好ましい。熱固定処理温度が 250 °C 未満である場合、延伸前に半芳香族ポリアミド樹脂フィルム上に設けられた、酸変性オレフィン樹脂を含有する樹脂層は、硬化反応が不十分となり、離型性が低下する。

さらに、熱固定処理を行った後、フィルムは、クリップに把持されたまま、必要に応じて $1 \sim 10\%$ の弛緩処理を行うことが好ましく、 $3 \sim 7\%$ の弛緩処理を行うことがより好ましい。フィルムは、弛緩処理を行うことで、十分な寸法安定性を得られるようになる。

[0064] 所望により熱固定処理や弛緩処理を行った後、冷却し、巻き取りロールに巻き取ることで、半芳香族ポリアミド樹脂延伸フィルムロールが得られる。得られた半芳香族ポリアミド樹脂延伸フィルムロールは、所望の巾にスリットすることができる。

[0065] 上記の方法で製造した半芳香族ポリアミド樹脂フィルムに樹脂層を積層する手法は特に限定されず、上記液状物を半芳香族ポリアミド樹脂の未延伸シートに塗布し、液状物の塗布された未延伸シートを乾燥、延伸および熱処理する工程を含むことが好ましい。このように半芳香族ポリアミド樹脂フィルムの製造工程中に液状物を塗布することにより（インラインコート）、半芳香族ポリアミド樹脂フィルム表面の配向結晶化の程度が小さい状態で樹脂層を塗布することができるため、半芳香族ポリアミド樹脂フィルムと樹脂層の密着力が向上する。また、半芳香族ポリアミド樹脂フィルムを緊張した状態で、樹脂層により高温の熱処理ができることで、半芳香族ポリアミド樹脂フ

ィルムの品位を低下させることなく、樹脂層の離型性や被着体の残存接着力を向上させることができる。さらに、オフラインでの塗布に比べると、製造工程を簡略化することができるばかりか、樹脂層の薄膜化により、コスト面でも有利である。

なお、逐次二軸延伸法を採用する場合には、一軸方向に延伸された半芳香族ポリアミド樹脂フィルムに前記液状物を塗布し、その後、半芳香族ポリアミド樹脂フィルムを前記方向と直交する方向にさらに延伸することが、簡便さや操業上の理由から好ましい。

[0066] 本発明の離型シートは、樹脂層と、被着体としてのアクリル系粘着材料とを加熱圧着した後の、樹脂層とアクリル系粘着材料との間の剥離強度が2.5 N/cm以下であることが好ましく、より好ましくは1.8 N/cm以下、さらに好ましくは1.6 N/cm以下である。

離型シートとして用いるためには、上記粘着材料との剥離強度は実用的に2.5 N/cm以下であることが好ましい。

[0067] 本発明の離型シートは、硬化させた後のエポキシプリプレグと離型シート間の剥離強度が、0.01~1.5 N/cmであることが好ましい。より好ましくは0.01~1.0 N/cmであり、さらに好ましくは0.02~0.8 N/cmであり、特に好ましくは0.05~0.5 N/cmである。剥離強度が0.01 N/cm以下の場合には、離型シートと被着体との間の密着性が不十分であるために、保存や断裁、輸送の工程において、剥離してしまう可能性がある。剥離強度が1.5 N/cmを超えると、剥離強度が大きすぎるために、離型シートとして使用することが難しくなる。前記したエポキシプリプレグとの剥離強度は、エポキシプリプレグを一对の離型シートではさみ、15 kg/cm²の加圧下において150℃または230℃で70分間保持し、エポキシプリプレグを硬化させた後に測定する。

[0068] 本発明の離型シートは、耐熱性を備えつつ、その樹脂層表面が様々な被着体に対する良好な離型性を有していることから、樹脂層上に各種の被着体を積層することができる。具体的には、粘着材料や液晶ディスプレイ用部品な

どの保護材料、プリント配線板のプレス工程材料やシート状構造体の成形工程材料として好適に使用できる。

実施例

[0069] 以下、実施例により、本発明を具体的に説明する。

以下の実施例・比較例における各種物性の評価方法は、下記のとおりとした。なお、特に記載がない限りは、いずれの測定も、温度20℃、湿度65%の環境下で行った。

[0070] <評価方法>

1. 半芳香族ポリアミド樹脂の極限粘度 $[\eta]$

濃硫酸中、30℃にて、0.05、0.1、0.2、0.4 g/dlの各濃度の試料の固有粘度 (η_{inh}) を以下の式から求め、これを濃度0に外挿した値を極限粘度 $[\eta]$ とした。

$$\eta_{inh} = [\ln(t_1/t_0)] / c$$

[式中、 η_{inh} は固有粘度 (dl/g)、 t_0 は溶媒の流下時間 (秒)、 t_1 は試料溶液の流下時間 (秒)、 c は溶液中の試料の濃度 (g/dl) を表す。]

[0071] 2. 半芳香族ポリアミド樹脂の融点 (T_m)、ガラス転移温度 (T_g)

DSC装置 (パーキンエルマー社製 DSC7) を用い、半芳香族ポリアミド樹脂を、窒素雰囲気下で20℃から350℃まで10℃/分で昇温させ5分間保持した (1st Scan) 後、350℃から20℃まで100℃/分で冷却して5分間保持した。さらに20℃から350℃まで10℃/分で再昇温させた過程 (2nd Scan) でのガラス転移温度を、半芳香族ポリアミド樹脂の T_g とした。同様に、2nd Scanで観測される結晶融解ピークのピークトップ温度を T_m とした。

[0072] 3. 液状物の固形分含有率

液状物を適量秤量し、これを150℃で残存物 (固形分) の質量が恒量に達するまで加熱し、固形分含有率を求めた。

[0073] 4. 表面粗さ S_a (算術平均高さ)

TAYLOR/Hobson社製タリサーフCCI6000を使用し、下記の条件で表面粗さSa（算術平均高さ、 μm ）を10箇所測定し、平均して求めた。

測定長：0.66mm×0.66mm

カットオフ：ロバストガウシアンフィルタ、0.25mm

[0074] 5. アクリル系粘着テープに対する剥離強度

得られた離型シートの樹脂層側に、巾50mm、長さ150mmのアクリル系粘着テープ（日東電工社製No. 31B／アクリル系粘着剤）をゴムロールで圧着して試料とした。試料を、金属板／ゴム板／試料／ゴム板／金属板の形で挟み、2kPa荷重、70℃の雰囲気中で30日間放置し、その後、常温に戻して剥離強度測定用試料を得た。剥離強度測定用試料の、アクリル系粘着テープと離型シートとの剥離強度を、25℃の恒温室で引張試験機（インテスコ社製精密万能材料試験機2020型）にて測定した。剥離角度は180°、剥離速度は300mm／分とした。

[0075] 6. 残存接着率

上記剥離強度試験により離型シート表面から剥離した巾50mm、長さ150mmのアクリル系粘着テープ（日東電工社製No. 31B／アクリル系粘着剤）を二軸延伸ポリエステル樹脂フィルム（ユニチカ社製「エンブレットPET-12」、厚さ12 μm ）のコロナ処理面に貼付し、2kPa荷重、室温で20時間放置した。その後、アクリル系粘着テープと二軸延伸ポリエステル樹脂フィルムとの剥離強度を、25℃の恒温室で引張試験機（インテスコ社製精密万能材料試験機2020型）にて測定した。剥離角度は180°、剥離速度は300mm／分とした。この測定により得られた剥離強度をF1とする。

一方、二軸延伸ポリエステル樹脂フィルム（ユニチカ社製「エンブレットPET-12」、厚さ12 μm ）のコロナ処理面に、巾50mm、長さ150mmの未使用のアクリル系粘着テープ（日東電工社製No. 31B／アクリル系粘着剤）を貼付し、2kPa荷重、室温で20時間放置した。その後

、アクリル系粘着テープと、二軸延伸ポリエステル樹脂フィルムとの剥離強度を、25℃の恒温室で引張試験機（インテスコ社製精密万能材料試験機2020型）にて測定（剥離角度は180°、剥離速度は300mm/分）し、得られた剥離強度をF2とした。

得られた剥離強度F1、F2より下記式を用いて残存接着率を得た。

$$\text{残存接着率 (\%)} = (F1 / F2) \times 100$$

アクリル系粘着テープの粘着剤表面が離型シートにより汚染された場合、アクリル系粘着テープの再粘着性が低下し、粘着テープとしての性能を損なう。すなわち、残存接着率は高い方が好ましく、実用的には85%以上であることが好ましい。

[0076] 7. エポキシプリプレグに対する剥離強度

60mm×100mmの大きさのエポキシプリプレグ（住友ベークライト社製 E1-6765）の両面を、得られた離型シートで挟み、1.07kPa（8Torr）の真空プレス機中で、30℃から150℃まで15℃/minで昇温し、5kg/cm²の圧力を10分間かけた後、15kg/cm²の圧力をかけながら、150℃で70分間保持した。その後、室温まで冷却を行うことで、サンプルを得た。

得られたサンプルの、硬化後のエポキシプリプレグと離型フィルムとの剥離強度を、25℃の恒温室で、引張試験機（インテスコ社製、精密万能材料試験機、2020型）にて測定した。剥離角度は180°、剥離速度は300mm/分とした。

エポキシプリプレグに対する剥離強度は、実用的には1.5N/cm以下であることが好ましく、1.0N/cm以下であることがより好ましい。

[0077] 8. エポキシプリプレグに対する高温処理後の剥離強度

60mm×100mmの大きさのエポキシプリプレグ（住友ベークライト社製 E1-6765）の両面を、得られた離型シートで挟み、1.07kPa（8Torr）の真空プレス機中で、30℃から150℃まで15℃/minで昇温し、150℃で22分間保持した後、さらに5℃/minで2

30℃まで昇温し、5 kg/cm²の圧力を10分間かけた後、15 kg/cm²の圧力をかけながら、230℃で70分間保持した。その後、室温まで冷却を行うことで、サンプルを得た。

得られたサンプルの、硬化後のエポキシプリプレグと離型フィルムとの剥離強度を、25℃の恒温室で、引張試験機（インテスコ社製、精密万能材料試験機、2020型）にて測定した。剥離角度は180°、剥離速度は300 mm/分とした。

[0078] 9. 樹脂層と基材の密着性

離型シートを70℃で20時間のエージング処理を行った後、常温まで冷却した。この離型シートの樹脂層について、JIS K-5600-5-6に準拠したクロスカット法を行うことによって、樹脂層と基材フィルムとの密着性を評価した。なお、剥がれていない格子の目の割合が「100/100」の場合、全く剥がれがなく最も良い状態であり、「0/100」の場合、全てが剥がれ最も良くない状態を示す。上記割合が「100/100」～「90/100」であるものを合格とし、割合は、「100/100」～「95/100」であることが好ましく、「100/100」であることが最も好ましい。

[0079] 半芳香族ポリアミド樹脂は、以下の方法により製造した。

<ナイロン9T>

テレフタル酸（TA）3289質量部、1,9-ノナンジアミン（NDA）2533質量部、2-メチル-1,8-オクタンジアミン（MODA）633質量部、安息香酸（BA）48.9質量部、次亜リン酸ナトリウム一水和物6.5質量部（前記のポリアミド原料4者の合計に対して0.1質量%）および蒸留水2200質量部を反応釜に入れ、窒素置換した。これらの原料のモル比（TA/BA/NDA/MODA）は99/2/80/20である。

反応釜の内容物を100℃で30分間攪拌した後、2時間かけて内部温度を210℃に昇温した。この時、反応釜の内部は2.12 MPa（22 kg

／ cm^2)まで昇圧した。そのまま1時間反応を続けた後、 230°C に昇温し、その後2時間、 230°C に温度を保ち、水蒸気を徐々に抜いて圧力を 2.12MPa ($22\text{kg}/\text{cm}^2$)に保ちながら反応させた。次に、30分かけて圧力を 0.98MPa ($10\text{kg}/\text{cm}^2$)まで下げ、さらに1時間反応させて、プレポリマーを得た。これを 100°C の温度で減圧下で12時間乾燥した後、 2mm 以下の大きさまで粉碎した。

次いで、粉碎したプレポリマーを、温度 230°C 、圧力 13.3Pa (0.1mmHg)の条件下で10時間固相重合してポリマーを得た。これを二軸押出機(日本製鋼所社製「TEX44C」)に供給し、シリンダー温度 320°C の条件下で熔融混練して押し出し、冷却、切断して、ナイロン9Tのペレットを製造した。

[0080] <ナイロン10T>

テレフタル酸(TA)489質量部、1,10-デカンジアミン(DDA)507質量部、安息香酸(BA)2.8質量部、次亜リン酸ナトリウム水和物1.0質量部(前記のポリアミド原料3者の合計に対して0.1質量%)および蒸留水1000質量部を反応釜に入れ、窒素置換した。これらの原料のモル比(TA/BA/DDA)は99/2/100である。

反応釜の内容物を 80°C で0.5時間、毎分28回転で攪拌した後、 230°C に昇温した。その後、 230°C で3時間加熱した。その後冷却し、反応生成物を取り出した。

該反応生成物を粉碎した後、乾燥機中において、窒素気流下、 220°C で5時間加熱し、固相重合してポリマーを得た。これを二軸押出機(日本製鋼所社製「TEX44C」)に供給し、シリンダー温度 320°C の条件下で熔融混練して押し出し、冷却、切断して、ナイロン10Tのペレット状を製造した。

[0081] 製造された半芳香族ポリアミド樹脂の融点、ガラス転移温度、極限粘度を表1に示す。

[0082]

[表1]

半芳香族ポリアミド樹脂	半芳香族ポリアミド樹脂の原料のモル比				物性			
	酸成分		アミン成分		極限粘度 [η] (dl/g)	融点 (°C)	ガラス 転移温度 (°C)	
	テレフタル酸 (TA)	安息香酸 (BA)	1,9-ナフタ ジアミン (NDA)	2-メチル- 1,8-オクタ ジアミン (MODA)				1,10-デカ ジアミン (DDA)
ナイロン9T	99	2	80	20	0	1.17	290	125
ナイロン10T	99	2	0	0	100	1.24	316	150

[0083] 樹脂層形成用液状物を調製するための酸変性ポリオレフィン樹脂水性分散体は、以下の方法により製造した。

<酸変性ポリオレフィン樹脂P-1の水性分散体O-1の製造>

ヒーター付きの密閉できる耐圧1リットル容ガラス容器を備えた攪拌機を用いて、60.0gの酸変性ポリオレフィン樹脂P-1（アルケマ社製、ボンダインLX-4110、エチレン/アクリル酸エチル/無水マレイン酸=91.0/7.0/2.0（質量%）、MFR：5g/10分、融点：107℃、ピカット軟化点：83℃）、90.0gのイソプロパノール（IPA

）、3.0gのN,N-ジメチルエタノールアミン（DMEA、樹脂中の無水マレイン酸単位のカルボキシル基に対して1.0倍当量）および147.0gの蒸留水をガラス容器内に仕込んだ。そして、攪拌翼の回転速度を300rpmとし、系内温度を140～145℃に保って、60分間攪拌した。その後、水浴につけて、回転速度300rpmのまま攪拌しつつ室温（約25℃）まで冷却した。その後、水性媒体から有機溶剤を除去するために、ロータリーエバポレーターを用い、水を添加しながら、浴温80℃で水性媒体の一部を留去した。その後、空冷にて室温（25℃）まで冷却したあと、300メッシュのステンレス製フィルター（線径0.035mm、平織）で加圧濾過（空気圧0.2MPa）した。これによって、乳白色の均一な酸変性ポリオレフィン樹脂水性分散体O-1（固形分濃度：20質量%、IPA：0質量%、DMEA：0.9質量%）を得た。数平均粒子径は80nmであった。

[0084] <酸変性ポリオレフィン樹脂P-2、P-5の水性分散体O-2、O-5の製造>

攪拌機とヒーターを備えた2リットル容ガラス容器に、酸変性ポリオレフィン樹脂P-2として、エチレン-メタクリル酸共重合体（三井・デュポンポリケミカル社製、AN42115C、エチレン/メタクリル酸=95.0/5.0（質量%））、または、酸変性ポリオレフィン樹脂P-5として、エチレン-メタクリル酸共重合体（三井・デュポンポリケミカル社製、N0903HC、エチレン/メタクリル酸=91.0/9.0（質量%））を75g、n-プロパノールを175g、DMEAを20g、蒸留水を230g仕込んだ。攪拌翼の回転速度を300rpmとして攪拌したところ、容器底部には樹脂粒状物の沈澱は認められず、浮遊状態となっていることが確認された。そこでこの状態を保ちつつ、10分後にヒーターの電源を入れ加熱した。そして系内温度を150℃に保ってさらに120分間攪拌し分散化させた。その後、回転速度300rpmのまま攪拌しつつ約80℃まで冷却したところで、水を200g追加した後、系内を徐々に減圧して、n-プロパノ

ールと水を除去した。n-プロパノールと水を350g以上除去した後、系内温度が35℃になったところで、水を添加して水性分散体中の酸変性ポリオレフィン樹脂の濃度が20質量%となるように調整し、180メッシュのステンレス製フィルターで加圧濾過して、それぞれ、乳白色の均一な酸変性ポリオレフィン樹脂P-2の水性分散体O-2と酸変性ポリオレフィン樹脂P-5の水性分散体O-5を得た。

[0085] <酸変性ポリオレフィン樹脂P-3の水性分散体O-3の製造>

プロピレン-ブテン-エチレン三元共重合体（エポニック社製ベストプラスト708、プロピレン/ブテン/エチレン=64.8/23.9/11.3（質量%））280gを、4つ口フラスコ中、窒素雰囲気下で加熱溶融させた後、系内温度を170℃に保って攪拌下、不飽和カルボン酸として無水マレイン酸25.0gとラジカル発生剤としてジクミルパーオキサイド6.0gをそれぞれ1時間かけて加え、その後1時間反応させた。反応終了後、得られた反応生成物を多量のアセトン中に投入し、樹脂を析出させた。この樹脂をさらにアセトンで数回洗浄し、未反応の無水マレイン酸を除去した後、減圧乾燥機中で減圧乾燥して、酸変性ポリオレフィン樹脂P-3（プロピレン/ブテン/エチレン/無水マレイン酸=61.6/22.7/10.7/5.0（質量%）、MFR：50g/10分、融点：135℃）を得た。

ヒーター付きの密閉できる耐圧1リットル容ガラス容器を備えた攪拌機を用いて、この酸変性ポリオレフィン樹脂60.0gと、45.0gのエチレングリコール-n-ブチルエーテル（Bu-EG）と、6.9gのDMEA（樹脂中の無水マレイン酸単位のカルボキシル基に対して1.0倍当量）と、188.1gの蒸留水とを上記のガラス容器内に仕込み、攪拌翼の回転速度を300rpmとして攪拌した。そうしたところ、容器底部には樹脂の沈澱は認められず、浮遊状態となっていることが確認された。そこでこの状態を保ちつつ、10分後にヒーターの電源を入れ加熱した。そして系内温度を140℃に保ってさらに60分間攪拌した。その後、空冷にて、回転速度300rpmのまま攪拌しつつ室温（約25℃）まで冷却した。その後、水性

媒体から有機溶剤を除去するために、ロータリーエバポレーターを用い、水を添加しながら、浴温80℃で水性媒体の一部を留去した。その後、空冷にて室温(25℃)まで冷却したあと、300メッシュのステンレス製フィルター(線径0.035mm、平織)で加圧濾過(空気圧0.2MPa)することで、乳白色の均一な酸変性ポリオレフィン樹脂水性分散体O-3(固形分濃度:20質量%、Bu-EG:0質量%、DMEA:1.0質量%)を得た。数平均粒子径は100nmであった。なお、フィルター上には残存樹脂は殆どなかった。

[0086] <酸変性ポリオレフィン樹脂P-4の水性分散体O-4の製造>

酸変性ポリオレフィン樹脂P-4として、プロピレン-無水マレイン酸共重合体(三洋化成社製、ユーメックス1001、プロピレン/無水マレイン酸=97.5/2.5(質量%))を用いて、下記の方法により水性分散体を製造した。

攪拌機とヒーターを備えた2リットル容ガラス容器に、酸変性ポリオレフィン樹脂P-4を75g、テトラヒドロフランを200g、DMEAを8g、蒸留水を217g仕込んだ。攪拌翼の回転速度を300rpmとして攪拌したところ、容器底部には樹脂粒状物の沈澱は認められず、浮遊状態となっていることが確認された。そこでこの状態を保ちつつ、10分後にヒーターの電源を入れ加熱した。そして系内温度を130℃に保ってさらに120分間攪拌し分散化させた。その後、回転速度300rpmのまま攪拌しつつ約80℃まで冷却したところで、系内を徐々に減圧して、テトラヒドロフランと水を除去した。テトラヒドロフランと水を280g以上除去した後、系内温度が35℃になったところで、水を添加して水性分散体中の酸変性ポリオレフィン樹脂P-4の濃度を20質量%となるように調整し、180メッシュのステンレス製フィルターで加圧濾過して、白色の均一な酸変性ポリオレフィン樹脂水性分散体O-4を得た。

[0087] <酸変性ポリオレフィン樹脂P-6の水性分散体O-6>

攪拌機とヒーターを備えた1リットル容ガラス容器に、酸変性ポリオレフ

イン樹脂P-6として、エチレン-メタクリル酸共重合体（三井・デュポンポリケミカル社製、N1560、エチレン/メタクリル酸=85.0/15.0（質量%））を75g、IPAを50g、DMEAを7g、蒸留水を368g仕込んだ。攪拌翼の回転速度を300rpmとして攪拌したところ、容器底部には樹脂粒状物の沈澱は認められず、浮遊状態となっていることが確認された。そこでこの状態を保ちつつ、10分後にヒーターの電源を入れ加熱した。そして系内温度を130℃に保ってさらに120分間攪拌し分散化させた。その後、回転速度300rpmのまま攪拌しつつ約80℃まで冷却したところで、系内を徐々に減圧して、IPAと水を除去した。IPAと水を130g以上除去した後、系内温度が35℃になったところで、水を添加して水性分散体中の酸変性ポリオレフィン樹脂P-6の濃度が20質量%となるように調整し、180メッシュのステンレス製フィルターで加圧濾過して、乳白色の均一な酸変性ポリオレフィン樹脂水性分散体O-6を得た。

[0088] <酸変性ポリオレフィン樹脂P-7の水性分散体O-7>

プロピレン-ブテン-エチレン三元共重合体（ヒュルスジャパン社製ベストプラス708、プロピレン/ブテン/エチレン=64.8/23.9/11.3（質量%））280gを、4つ口フラスコ中、窒素雰囲気下で加熱溶解させた後、系内温度を170℃に保って攪拌下、不飽和カルボン酸として無水マレイン酸10.0gとラジカル発生剤としてジクミルパーオキサイド8.0gをそれぞれ1時間かけて加え、その後1時間反応させた。反応終了後、得られた反応生成物を多量のアセトン中に投入し、樹脂を析出させた。この樹脂をさらにアセトンで数回洗浄し、未反応の無水マレイン酸を除去した後、減圧乾燥機中で減圧乾燥して、酸変性ポリオレフィン樹脂P-7（プロピレン/ブテン/エチレン/無水マレイン酸=63.6/23.5/11.1/1.8（質量%）、MFR：90g/10分、融点：135℃）を得た。

ヒーター付きの密閉できる耐圧1リットル容ガラス容器を備えた攪拌機を用いて、この酸変性ポリオレフィン樹脂60.0gと、45.0gのBu-

EGと、2.0gのDMEA（樹脂中の無水マレイン酸単位のカルボキシル基に対して1.0倍当量）と、193.0gの蒸留水とを上記のガラス容器内に仕込み、攪拌翼の回転速度を300rpmとして攪拌した。そうしたところ、容器底部には樹脂の沈澱は認められず、浮遊状態となっていることが確認された。そこでこの状態を保ちつつ、10分後にヒーターの電源を入れ加熱した。そして系内温度を140℃に保ってさらに60分間攪拌した。その後、空冷にて、回転速度300rpmのまま攪拌しつつ室温（約25℃）まで冷却した。その後、水性媒体から有機溶剤を除去するために、ロータリーエバポレーターを用い、水を添加しながら、浴温80℃で水性媒体の一部を留去した。その後、空冷にて室温（25℃）まで冷却したあと、300メッシュのステンレス製フィルター（線径0.035mm、平織）で加圧濾過（空気圧0.2MPa）することで、乳白色の均一な酸変性ポリオレフィン樹脂水性分散体O-7（固形分濃度：20質量%、Bu-EG：0質量%、DMEA：0.6質量%）を得た。数平均粒子径は180nmであった。なお、フィルター上には残存樹脂は殆どなかった。

[0089] 酸変性ポリオレフィン樹脂の構成と水性分散体の固形分含有量を表2に示す。

[0090]

[表2]

種類	酸変性ポリオレフィン樹脂 構成(質量%)						水性分散体		
	オレフィン成分			側鎖に酸素原子 を含むエチレン性 不飽和成分		酸変性成分		種類	固形分 含有量 (%)
	エチレン	プロピレン	ブテン	アクリル酸 エチル	マレイン酸	無水 メタクリル酸	O-1 O-2 O-3 O-4 O-5 O-6 O-7		
P-1	91.0	-	-	7.0	2.0	-	O-1	20	
P-2	95.0	-	-	-	-	5.0	O-2	20	
P-3	10.7	61.6	22.7	-	5.0	-	O-3	20	
P-4	-	97.5	-	-	2.5	-	O-4	20	
P-5	91.0	-	-	-	-	9.0	O-5	20	
P-6	85.0	-	-	-	-	15.0	O-6	20	
P-7	11.1	63.6	23.5	-	1.8	-	O-7	20	

[0091] 実施例 1

<液状物の調製>

酸変性ポリオレフィン樹脂 P-1 の水性分散体 O-1 と、ポリビニルアルコール水溶液（日本酢ビ・ポバール社製 VC-10、平均重合度：1,000、固形分濃度：10質量%、ケン化度：99.3%以上）と、オキサゾリン基含有化合物の水性溶液（日本触媒社製エポクロス WS-700、固形分濃度：25質量%）とを、各成分の固形分質量比率が100：100：7になるように混合し、その後、水で希釈して固形分濃度8質量%の液状物を得た。

<離型シートの製造>

ナイロン9Tを、シリンダー温度を295℃（前段）、320℃（中段）および320℃（後段）に設定した65mm単軸押出機に投入して熔融し、320℃に設定したTダイよりシート状に押し出し、循環オイル温度を50℃に設定した冷却ロール上に、静電印加法により押し付けて密着させて冷却し、厚さ240μmの実質的に無配向の未延伸シートを得た。なお、冷却ロールは、表面にセラミック（ Al_2O_3 ）を0.15mm厚に被覆したものをを用いた。また、ロール表面とフィルムとが接触する点よりも上流側にカーボンブラシを2つ並べて冷却ロールに接触させ、カーボンブラシのホルダーを接地することにより、セラミック被覆層の表面を除電した。電極には、直径0.2mmのタングステン線を用い、300W（15kV×20mA）の直流高圧発生装置で6.5kVの電圧を印加した。

次に、上記液状物を、グラビアロールで3.0g/m²となるように、未延伸シートの片面に塗布した後、未延伸シートを、両端をクリップで把持しながら、テンター方式同時二軸延伸機（日立製作所社製）に導いて、予熱部温度120℃、延伸部温度130℃、縦延伸歪み速度2400%/min、横延伸歪み速度2760%/min、縦方向延伸倍率3.0倍、横方向延伸倍率3.3倍で同時二軸延伸した。そして、同テンター内で285℃で熱固定を行い、フィルムの幅方向に5%の弛緩処理を施した後、均一に徐冷し、フィルム両端をクリップから解放し、耳部をトリミングして、幅0.5mで長さ500mを巻き取り、厚さ25μmの二軸延伸されたナイロン9Tフィルム上に、厚さ0.1μmの樹脂層が設けられた離型シートを得た。

[0092] 実施例2～18、比較例1～6

樹脂層形成用液状物における酸変性ポリオレフィン樹脂、ポリビニルアルコール、架橋剤の種類、および、酸変性ポリオレフィン樹脂100質量部に対するポリビニルアルコールや架橋剤の質量部を表3、4に記載したように変更した以外は実施例1と同様にして、離型フィルムを得た。

なお、表に示すポリビニルアルコールJT-05として、日本酢ビ・ポバ

ール社製 J T - 0 5 (平均重合度 5 0 0、固形分濃度 1 0 質量%、ケン化度 : 9 4 . 0 %) を使用し、架橋剤のカルボジイミド基含有化合物として、日清紡社製カルボジライト E - 0 2 (固形分濃度 : 4 0 質量%) を使用した。また、実施例 8、1 6、比較例 3 においては、ナイロン 9 T に代えてナイロン 1 0 T を用いてナイロン 1 0 T フィルムを製造し、実施例 1 7 においては、ナイロン 9 T に代えてナイロン 6 T (三井化学社製、アーレン) を用いてナイロン 6 T フィルムを製造し、実施例 1 8 においては、ナイロン 9 T に代えてナイロン 1 1 T (アルケマ社製、リルサン HT CESV BLACK P O 1 0 - H P - T L) を用いてナイロン 1 1 T フィルムを製造した。

[0093] 実施例 1 9、比較例 7 ~ 1 1

実施例 1 9 ではナイロン 9 T フィルム (ユニチカ社製「ユニアミド」、厚さ 2 5 μ m)、比較例 7、8 ではポリイミドフィルム (カネカ社製「アピカル AH」、厚さ 2 5 μ m)、比較例 9、1 0 では、ポリフェニレンサルファイドフィルム (東レ社製「トレリナ」、厚さ 2 5 μ m)、比較例 1 1 では、ポリエチレンテレフタレートフィルム (ユニチカ社製「エンブレット」、厚さ 2 5 μ m) を用いて、それぞれのフィルムに、マイヤーバーを用いて、表 3、4 に記載された組成の液状物を塗布し、2 8 0 °C で 3 0 秒間乾燥させることで、フィルム上に厚さ 0 . 1 μ m の樹脂層を形成した離型シートを得た。

[0094] 実施例 1 ~ 1 9、比較例 1 ~ 1 1 で得られた離型シートについて、離型性を評価した結果を表 3、4 に示す。

[0095]

[表3]

基材 フィルム 構成 樹脂	離型シート ¹ の構成						離型シート ² の特性						基材と 樹脂層 との 密着性		
	酸変性ホリ オレフィン樹脂			樹脂層			平滑 性	アクリル系粘着テープ			離型性				
	種類	成分の 割合 質量%	架橋剤 (質量部*)	オキサ ゾリン基 含有 化合物	カルボン イミド基 含有 化合物	ホリニールアルコール		表面 粗さ Sa	剥離 強度 N/cm	残存 接着率 %	150°C 剥離 強度 N/cm	230°C 剥離 強度 N/cm			
						種類	ケン 化度 %							質量 部*	
1	9T	P-1	2	7	-	-	VC-10	99.3	100	0.034	1.12	91.3	0.28	1.28	98/100
2	9T	P-1	2	7	-	-	VC-10	99.3	500	0.038	1.28	87.0	0.24	1.19	97/100
3	9T	P-1	2	7	-	-	JT-05	94.0	100	0.028	1.21	89.2	0.22	1.15	97/100
4	9T	P-1	2	7	-	-	-	-	-	0.025	1.41	86.3	0.34	1.45	94/100
5	9T	P-1	2	1	-	-	VC-10	99.3	100	0.035	1.95	87.0	0.32	1.42	92/100
6	9T	P-1	2	50	-	-	VC-10	99.3	100	0.034	2.01	86.1	0.30	1.39	97/100
7	9T	P-1	2	-	7	-	VC-10	99.3	100	0.036	1.14	88.8	0.35	1.30	97/100
8	10T	P-1	2	7	-	-	VC-10	99.3	100	0.039	1.07	87.5	0.29	1.23	93/100
9	9T	P-2	5	7	-	-	VC-10	99.3	100	0.037	1.14	91.3	0.41	1.48	98/100
10	9T	P-3	5	7	-	-	VC-10	99.3	100	0.052	1.69	88.2	0.19	0.74	97/100
11	9T	P-3	5	7	-	-	JT-05	94.0	100	0.044	1.79	87.0	0.10	0.45	98/100
12	9T	P-4	2.5	7	-	-	VC-10	99.3	100	0.053	1.85	87.4	0.11	0.37	98/100
13	9T	P-4	2.5	7	-	-	JT-05	94.0	100	0.041	1.84	88.3	0.11	0.32	99/100
14	9T	P-4	2.5	7	-	-	JT-05	94.0	500	0.050	1.99	85.9	0.09	0.26	96/100
15	9T	P-4	2.5	7	-	-	-	-	-	0.040	1.92	86.1	0.13	0.45	95/100
16	10T	P-4	2.5	7	-	-	JT-05	94.0	100	0.051	1.81	88.2	0.15	0.49	96/100
17	6T	P-4	2.5	7	-	-	JT-05	94.0	100	0.049	1.89	86.1	0.37	1.23	93/100
18	11T	P-4	2.5	7	-	-	JT-05	94.0	100	0.052	1.88	85.8	0.32	1.31	90/100
19	9T	P-4	2.5	7	-	-	JT-05	94.0	100	0.043	1.82	87.1	0.25	1.25	95/100

* 酸変性ホリオレフィン樹脂100質量部に対する質量部

実施例

[表4]

比較例	離型シートの特徴						離型シートの特性								
	基材フィルム構成樹脂			樹脂層			樹脂層形成用液状物塗布方法	平滑性	離型性			基材と樹脂層との密着性			
	種類	酸変性成分の割合質量%	架橋剤(質量部*)	種類	ケン化度%	質量部*			表面粗さSa	70°C			230°C		
							オキサソリン基含有化合物	カルボシイミド基含有化合物		剥離強度 N/cm	残存接着率 %	剥離強度 N/cm	剥離強度 N/cm		
1	9T	P-5	9	7	-	VC-10	99.3	100	インライン	0.033	1.35	86.8	0.31	1.82	97/100
2	9T	P-5	9	7	-	-	-	-	インライン	0.027	1.48	87.9	0.43	1.93	97/100
3	10T	P-5	9	7	-	VC-10	99.3	100	インライン	0.047	1.42	87.0	0.46	2.12	98/100
4	9T	P-6	15	7	-	VC-10	99.3	100	インライン	0.031	1.51	88.3	0.32	2.45	96/100
5	9T	P-7	1.8	7	-	VC-10	99.3	100	インライン	0.055	2.80	79.4	0.16	1.73	77/100
6	9T	P-4	2.5	-	-	JT-05	94.0	100	インライン	0.038	凝集破壊	-	1.12	凝集破壊	30/100
7	PI	P-4	2.5	7	-	JT-05	94.0	100	オフライン	0.048	3.52	25.2	1.38	2.21	24/100
8	PI	P-1	2	7	-	VC-10	99.3	100	オフライン	0.040	2.89	41.4	1.55	2.65	48/100
9	PPS	P-4	2.5	7	-	JT-05	94.0	100	オフライン	0.055	3.61	22.5	1.33	2.35	26/100
10	PPS	P-1	2	7	-	VC-10	99.3	100	オフライン	0.049	2.95	40.6	1.70	2.73	44/100
11	PET	P-1	2	7	-	VC-10	99.3	100	オフライン	0.038	1.29	88.1	0.08	測定不可	95/100

* 酸変性ポリオレフィン樹脂100質量部に対する質量部

[0097] 実施例1～19の離型シートは、基材が半芳香族ポリアミド樹脂フィルムであり、樹脂層が2～6質量%の酸変性成分量の酸変性ポリオレフィン樹脂

と、架橋剤を含有するものであったため、樹脂層と半芳香族ポリアミド樹脂フィルム基材とは優れた密着性を示し、被着体とも良好な離型性を示し、離型後の粘着成分の残存接着率についても良好であった。さらに、高温処理後の剥離試験においても良好な離型性を示した。

特に、プロピレン系の酸変性ポリオレフィン樹脂（P-3、P-4）を含有する樹脂層は、エポキシプリプレグとの離型性が良好であり、特に高温処理後の離型性ではプロピレン比率の高い酸変性ポリオレフィン樹脂（P-4）が最も優れていた。エチレン系の酸変性ポリオレフィン樹脂（P-1、P-2）を含有する樹脂層は、表面粗さS_aが小さく、平滑であり、アクリル系粘着剤との離型性が良好であった。

また、樹脂層は、ポリビニルアルコールを含有した方が、基材との密着性および被着体との離型性が向上し、なかでも、低ケン化度のポリビニルアルコールであるJT-05を含有する樹脂層の方が、高ケン化度のVC-10を含有するものよりも、表面が平滑であり、200℃を超える高温域での離型性も優れていた。

[0098] 一方、比較例1～4の離型シートは、離型シートを構成する樹脂層の酸変性成分の割合が本発明で規定する上限を超えていたため、高温処理後の剥離強度が上昇し、離型性が低下した。

比較例5の離型シートは、離型シートを構成する樹脂層の酸変性成分の割合が本発明で規定する範囲の下限を下回っていたため、樹脂層と基材との密着性が低下し、また被着体との離型性についても劣っていた。

比較例6の離型シートは、離型シートを構成する樹脂層中に架橋剤を含有していなかったため、樹脂層と基材との密着性に劣り、また被着体との離型性評価では剥離できず凝集破壊した。

比較例7、8の離型シートは、基材フィルムを構成する樹脂がポリイミド（PI）であり、比較例9、10はポリフェニレンサルファイド（PPS）であったため、樹脂層との密着性が低く、被着体との離型性が劣っていた。

比較例11の離型シートは、基材フィルムを構成する樹脂がポリエチレン

テレフタレート（PET）であったため、高温処理をした際、フィルムの変形が起こり、離型性を評価することができなかった。

比較例6～10のいずれの離型シートにおいても、高温処理後の剥離試験で離型性が劣っていた。

請求の範囲

- [請求項1] 半芳香族ポリアミド樹脂フィルム上に樹脂層が設けられた離型シートであって、樹脂層が、酸変性成分の割合が2～6質量%である酸変性ポリオレフィン樹脂と、架橋剤とを含有することを特徴とする離型シート。
- [請求項2] 酸変性ポリオレフィン樹脂100質量部に対して、架橋剤の含有量が1～50質量部であることを特徴とする請求項1記載の離型シート。
- [請求項3] 架橋剤がカルボジイミド基含有化合物および／またはオキサゾリン基含有化合物であることを特徴とする請求項1または2記載の離型シート。
- [請求項4] 半芳香族ポリアミド樹脂が、テレフタル酸を主成分とするジカルボン酸成分を含むとともに、炭素数が4～15である脂肪族ジアミンを主成分とするジアミン成分を含むことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の離型シート。
- [請求項5] 半芳香族ポリアミド樹脂がナイロン9Tまたはナイロン10Tであることを特徴とする請求項4記載の離型シート。
- [請求項6] 樹脂層が、さらにポリビニルアルコールを含有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の離型シート。
- [請求項7] 酸変性ポリオレフィン樹脂100質量部に対して、ポリビニルアルコールの含有量が5質量部以上であることを特徴とする請求項6記載の離型シート。
- [請求項8] ポリビニルアルコールのケン化度が99%以下であることを特徴とする請求項6または7記載の離型シート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/034946

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. B32B27/00 (2006.01) i, B32B27/32 (2006.01) i, C09J7/00 (2006.01) i</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>											
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. B32B1/00-43/00</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Published examined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1922-1996</td> </tr> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Published unexamined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1971-2017</td> </tr> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Registered utility model specifications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1996-2017</td> </tr> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Published registered utility model specifications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1994-2017</td> </tr> </table> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>			Published examined utility model applications of Japan	1922-1996	Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2017	Registered utility model specifications of Japan	1996-2017	Published registered utility model specifications of Japan	1994-2017	
Published examined utility model applications of Japan	1922-1996										
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2017										
Registered utility model specifications of Japan	1996-2017										
Published registered utility model specifications of Japan	1994-2017										
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 2015-189014 A (UNITIKA LTD.) 02 November 2015, claims 1, 2, paragraphs [0002], [0003], [0038], [0041], [0045], examples (Family: none)</td> <td align="center">1-8</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 2013-99907 A (UNITIKA LTD.) 23 May 2013, claim 1, paragraphs [0011], [0029], [0030], examples (Family: none)</td> <td align="center">1-8</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	JP 2015-189014 A (UNITIKA LTD.) 02 November 2015, claims 1, 2, paragraphs [0002], [0003], [0038], [0041], [0045], examples (Family: none)	1-8	A	JP 2013-99907 A (UNITIKA LTD.) 23 May 2013, claim 1, paragraphs [0011], [0029], [0030], examples (Family: none)	1-8
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
A	JP 2015-189014 A (UNITIKA LTD.) 02 November 2015, claims 1, 2, paragraphs [0002], [0003], [0038], [0041], [0045], examples (Family: none)	1-8									
A	JP 2013-99907 A (UNITIKA LTD.) 23 May 2013, claim 1, paragraphs [0011], [0029], [0030], examples (Family: none)	1-8									
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>											
<table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>							
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>										
<p>Date of the actual completion of the international search 12 December 2017 (12.12.2017)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 26 December 2017 (26.12.2017)</p>									
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan</p>		<p>Authorized officer</p> <p>Telephone No.</p>									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/034946

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 2011-5856 A (UNITIKA LTD.) 13 January 2011, paragraphs [0001], [0087] (Family: none)	1-8
A	WO 2010/023907 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 04 March 2010, claims 1, 2, paragraph [0029] & US 2011/0133362 A1 claims 1, 2, paragraph [0056] & CN 102132391 A & KR 10-2011-0044243 A & TW 201016426 A	1-8
P, X	WO 2017/135423 A1 (UNITIKA LTD.) 10 August 2017, claims 1, 9, paragraph [0037], example 22 (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. B32B27/00(2006.01)i, B32B27/32(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（IPC））
 Int.Cl. B32B1/00-43/00

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
A	JP 2015-189014 A（ユニチカ株式会社）2015.11.02, 請求項1, 2, [0002], [0003], [0038], [0041], [0045]、実施例 （ファミリーなし）	1-8
A	JP 2013-99907 A（ユニチカ株式会社）2013.05.23, 請求項1, [0011], [0029], [0030]、実施例 （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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 12.12.2017	国際調査報告の発送日 26.12.2017
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） 春日 淳一 電話番号 03-3581-1101 内線 3474
	4S 1154

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 2011-5856 A (ユニチカ株式会社) 2011. 01. 13, [0001]、[0087] (ファミリーなし)	1-8
A	WO 2010/023907 A1 (三井化学株式会社) 2010. 03. 04, 請求項 1, 2、[0029] & US 2011/0133362 A1 claims1, 2, [0056] & CN 102132391 A & KR 10-2011-0044243 A & TW 201016426 A	1-8
P, X	WO 2017/135423 A1 (ユニチカ株式会社) 2017. 08. 10, 請求項 1, 9、[0037]、実施例 2 2 (ファミリーなし)	1-8