



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0029174
(43) 공개일자 2025년03월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 7/04 (2020.01)
- (52) CPC특허분류
C08J 7/04 (2022.01)
C08J 2367/00 (2024.08)
- (21) 출원번호 10-2025-7002615
- (22) 출원일자(국제) 2023년08월29일
심사청구일자 2025년01월23일
- (85) 번역문제출일자 2025년01월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/031214
- (87) 국제공개번호 WO 2024/053483
국제공개일자 2024년03월14일
- (30) 우선권주장
JP-P-2022-141553 2022년09월06일 일본(JP)

- (71) 출원인
도요보 가부시키키가이샤
일본 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1초메 13
반 1교
- (72) 발명자
야노 신지
일본국 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2초메 1-1
도요보 가부시키키가이샤 내
- (74) 대리인
특허법인(유한) 다래

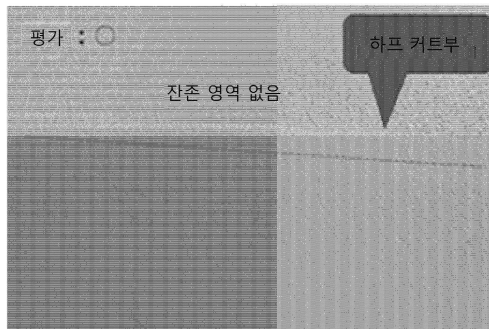
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 이형 필름

(57) 요약

본 발명은, 하프 커트 후에 시트상 성형물을 박리할 때에, 하프 커트부에서의 부착에 의한 문제가 발생하기 어려운, 이형 필름을 제공한다. 본 발명의 이형 필름은, 기재(基材) 필름과 이형층을 갖는 이형 필름이며, 상기 이형층은, 마이크로·슬러리 제트·이로전 시험에 있어서, 폴리메틸메타크릴레이트 수지에 대해 이로전율이 0.019 $\mu\text{m}/\text{g}$ 가 되는 투사력(投射力)으로, 평균 입자 지름(D₅₀) 0.3 μm 의 다각 알루미늄 입자를 물에 분산시킨 슬러리를 투사했을 때의 이로전율이 0.003 $\mu\text{m}/\text{g}$ 이상이다.

대표도



명세서

청구범위

청구항 1

기재(基材) 필름과 이형층을 갖는 이형 필름으로서,

상기 이형층은, 마이크로·슬러리 제트·이로전 시험에 있어서, 폴리메틸메타크릴레이트 수지에 대해 이로전율이 0.019 $\mu\text{m}/\text{g}$ 가 되는 투사력(投射力)으로, 평균 입자 지름(D₅₀) 0.3 μm 의 다각 알루미나 입자를 물에 분산시킨 슬러리를 투사했을 때의 이로전율이 0.003 $\mu\text{m}/\text{g}$ 이상인, 이형 필름.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 이형층은, 실리콘계 화합물을 함유하는 반응 경화성의 조성물을 반응 및 고화시켜 이루어지는, 이형 필름.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 반응 경화성의 조성물이, SiO_{4/2}로 표시되는 Q 단위를 갖는 알케닐기 함유 실리콘을 포함하는, 이형 필름.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 기재 필름이, 폴리에스테르 필름인, 이형 필름.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 이형 필름이, 적층 세라믹 콘텐서용 이형 필름, 또는 수지 시트용 이형 필름인, 이형 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 기재(基材) 필름과 이형층을 갖는 이형 필름에 관한 것이고, 각종 공정용 필름으로서 유용한 이형 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, 폴리에스테르 필름 등을 기재로 한 이형 필름은, 내열성이나 기계 특성이 높으며, 점착 시트나 커버 필름, 세라믹 슬러리나 고분자 전해질막 등의 수지 시트를 제막하기 위한 공정용 필름으로서 사용되고 있다. 또, 이형 필름의 이형층으로는, 내열성이나 박리성이 양호하기 때문에, 실리콘을 포함하는 코팅 조성물에 의해 형성한 이형층이, 많이 제안되어 있다(예를 들면 특허문헌 1~4).

[0003] 특허문헌 1~2에는, 불포화기를 갖는 폴리실록산, Si-H기를 갖는 폴리실록산, 백금족 금속계 촉매 등 및 유기 용매를 포함하는 코팅 조성물에 의해 이형층을 형성한 이형 필름이 제안되어 있다.

[0004] 또, 기재 필름의 연신 제막 중에 도포하는 방법(이하 「인라인 코팅」이라고 한다)에 적합한 기술로서, 특허문헌 3에는, 알케닐기 함유 실리콘, 및 Si-H기 함유 실리콘을 포함하는 수성 코팅 조성물을 이용하여 이형층을 형성한 이형 필름이 제안되어 있다. 또, 실시예로서, 수 평균 분자량 25000의 알케닐기 함유 실리콘과, 수 평균 분자량 4500의 Si-H기 함유 실리콘을 사용하여 이형층을 형성한 이형 필름이 개시되어 있다.

- [0005] 또한, 특허문헌 4에는, 경박리성(輕剝離性)과 양호한 젖음성을 양립시키는 목적으로, SiO_{4/2}로 표시되는 Q 단위를 갖는 알케닐기 함유 실리콘, 및 Si-H기 함유 실리콘을 포함하는 수성 코팅 조성물을 이용하여 이형층을 형성한 이형 필름이 제안되어 있다. 또, 실시예로서, Q 단위를 갖는 수 평균 분자량 25000의 알케닐기 함유 실리콘과, 수 평균 분자량 4500의 Si-H기 함유 실리콘을 사용하여 이형층을 형성한 이형 필름이 개시되어 있다.
- [0006] 이와 같이, 종래, 이형층을 형성할 때에, 폴리디메틸실록산의 나선 구조가 도막 표면에서 형성되기 쉽도록, 비교적 고분자량의 불포화기 함유 폴리실록산이, 일반적으로 사용되고 있었다. 이 점은, 유기 용매계의 코팅 조성물을 이용하는 경우(예를 들면 특허문헌 1~2)에도 마찬가지였다.
- [0007] 한편, 이형 필름의 이형층의 경도를 측정하여, 이형층의 경도를 조정함으로써, 이형 필름의 박리성을 향상시키는 시도도 존재한다. 예를 들면, 특허문헌 5에는, 이형 필름의 이형층을 별도 고형체(固型體)로서 작성하여, 그 고무 경도를 측정하고, 이형 필름의 이형 특성의 평가를 시도하고 있다. 그러나, 이 방법이면 실제의 이형 필름의 제조 공정과는 다른 형성 이력을 거친 이형층의 고형체가 평가되기 때문에, 실제의 이형 필름과는 다른 이형 특성 평가가 되어 버린다.
- [0008] 또, 이형층의 경도를 직접 측정하는 기술로서, 특허문헌 6에는, 폴리에스테르 필름을 기재로 하고, 한쪽의 표면에 이형 도포층을 가지며, 상기 이형 도포층 상의 나노인텐테이션 시험에 의해, 표면으로부터 측정되는 피막 탄성률이, 2.0GPa 이상이고, 또한, 상기 기재의 다른 한쪽의 표면에 입자를 함유하는 이활 도포층을 갖는 세라믹 그린시트 제조용 이형 필름이 제안되어 있다. 그때, 미소 경도 평가 장치를 사용하여, 압자(壓子)의 최대 압입 깊이 50nm로 나노인텐테이션 시험을 행하여, 이형 도포층의 피막 탄성률을 측정하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 일본국 특개2003-292894호 공보
- (특허문헌 0002) 일본국 특개2003-292895호 공보
- (특허문헌 0003) 일본국 특허 제6077327호 공보
- (특허문헌 0004) 일본국 특개2021-11081호 공보
- (특허문헌 0005) 일본국 특개2012-6213호 공보
- (특허문헌 0006) 국제공개 W02019/065214호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 그런데, 시트상 성형물을 제조하기 위해서 이형 필름이 사용되는 경우, 그 표면에 형성되는 세라믹 그린시트 등의 시트상 성형물은, 절단 날을 이용하여 하프 커트된 후, 이형 필름으로부터 박리하여 다음 공정으로 반송되는 경우가 많다. 그때, 이형 필름이 충분한 박리성을 갖고 있어도, 박리의 시작의 부분(하프 커트부)에서 시트상 성형물을 적절히 박리할 수 없는 경우가 있어, 이것이 수율의 저하로 이어지고 있었다.
- [0011] 본 발명자들이 그 원인을 검토한 결과, 하프 커트를 행하였을 때에, 절단 날에 의해 시트상 성형물이 변형하여 하프 커트부에 부착하는 결과, 부분적으로 시트상 성형물과 이형 필름과의 밀착성이 높아져, 이형 필름으로부터 박리하기 어려운 상황이 되는 것이 판명되었다.
- [0012] 그리고, 이것을 회피하기 위해서는, 이형층의 경도를 크게 하는 것만으로는 불충분하며, 미시적인 물리적 작용에 대한 인성(韌性)을 개선하는 것이 중요하다는 것이 판명되었다.
- [0013] 그래서, 본 발명의 목적은, 하프 커트 후에 시트상 성형물을 박리할 때에, 하프 커트부에서의 부착에 의한 문제가 생기기 어려운, 이형 필름을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명자 등은, 이러한 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 마이크로·슬러리 제트·이로전 시험에서 얻어지는 이로전이 특정 범위인 이형층을 형성함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 즉, 본 발명은 이하의 내용을 포함하는 것이다.
- [0015] [1] 기재 필름과 이형층을 갖는 이형 필름으로서, 상기 이형층은, 마이크로·슬러리 제트·이로전 시험에 있어서, 폴리메틸메타크릴레이트 수지에 대해 이로전율이 0.019 $\mu\text{m}/\text{g}$ 가 되는 투사력(投射力)으로, 평균 입자 지름(D₅₀) 0.3 μm 의 다각 알루미나 입자를 물에 분산시킨 슬러리를 투사했을 때의 이로전율이 0.003 $\mu\text{m}/\text{g}$ 이상인, 이형 필름.
- [0016] [2] 상기 이형층은, 실리콘계 화합물을 함유하는 반응 경화성의 조성물을 반응 및 고화시켜 이루어지는, [1]에 기재한 이형 필름.
- [0017] [3] 상기 반응 경화성의 조성물이, SiO_{4/2}로 표시되는 Q 단위를 갖는 알케닐기 함유 실리콘을 포함하는, [2]에 기재한 이형 필름.
- [0018] [4] 상기 기재 필름이, 폴리에스테르 필름인, [1]~[3] 중 어느 1항에 기재한 이형 필름.
- [0019] [5] 상기 이형 필름이, 적층 세라믹 콘덴서용 이형 필름, 또는 수지 시트용 이형 필름인, [1]~[4] 중 어느 1항에 기재한 이형 필름.

발명의 효과

- [0020] 본 발명에 의하면, 하프 커트 후에 시트상 성형물을 박리할 때에, 하프 커트부에서의 부착에 의한 문제가 생기지 어려운, 이형 필름을 제공할 수 있다.
- [0021] 이와 같은 효과가 얻어지는 이유의 상세는 명확하지 않지만, 다음과 같이 생각된다. 마이크로·슬러리 제트·이로전 시험에서 얻어지는 이로전이 일정 이상인 이형층에서는, 미시적인 물리적 작용에 대해 인성이 낮기(부서지기 쉽기)때문에, 하프 커트할 때에 이형층이 변형하지 않고 파단되기 쉬워지므로, 이형층에 밀착한 시트상 성형물이 변형하여 하프 커트부에 부착하는 것을 효과적으로 억제할 수 있다고 생각된다. 이것은, 시트상 성형물을 박리한 후에, 이형 필름의 하프 커트부에 잔존하는 시트상 성형물이 적은 점에서도 이해할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 하프 커트성 평가가 「○」인 경우의 예를 나타내는 사진이다.
- 도 2는 하프 커트성 평가가 「△」인 경우의 예를 나타내는 사진이다.
- 도 3은 하프 커트성 평가가 「×」인 경우의 예를 나타내는 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 본 발명의 이형 필름은, 기재 필름(이하 「기재」라는 하는 경우가 있다)과 이형층을 갖는 이형 필름으로서, 상기 이형층은, 마이크로·슬러리 제트·이로전 시험에 있어서, 폴리메틸메타크릴레이트 수지에 대해 이로전율이 0.019 $\mu\text{m}/\text{g}$ 가 되는 투사력으로, 평균 입자 지름(D₅₀) 0.3 μm 의 다각 알루미나 입자를 물에 분산시킨 슬러리를 투사했을 때의 이로전율이 0.003 $\mu\text{m}/\text{g}$ 이상인 것을 특징으로 한다. 우선, 마이크로·슬러리 제트·이로전 시험에 대해서 설명한다.
- [0024] [마이크로·슬러리 제트·이로전 시험]
- [0025] 이 시험의 원리는, 입자의 충돌에 의한 마모 흔적의 형상을 측정하고, 그 마모 정도에 따라, 물질의 경도, 부드러움을 평가하는 것이지만, 입자의 선택이나 조건의 선택에 의해, 미시적인 물리적 작용에 대한 인성을 평가하는 것이 가능해진다. MSE 시험의 이로전율은, 예를 들면, 마이크로·슬러리 제트·이로전(MSE) 시험기, 가부시키가이샤 파르메소 제조, 장치명 MSE-A를 이용하여 측정 대상에 입자를 충돌시켜, 축침식 형상 계측기를 사용하여 이로전 깊이를 측정하고, 입자를 충돌시킨 양에 대한 이로전 깊이로부터 이로전율을 계산할 수 있다.
- [0026] 일반적으로 사용하는 입자로는, 수지, 금속, 세라믹 등의 재질로, 평균 입자 지름 10 μm 이하이고, 측정 샘플 사이를 정량 비교하기 위해서 특정의 사이즈의 다각 알루미나, 구형 알루미나, 구형 실리카 등의 입자를 사용할 수 있다.

- [0027] 본 발명에 있어서의 이형층의 MSE 시험에서의 이로전율은 다음과 같이 측정한다. 평균 입자 지름(D₅₀) 0.3 μ m의 다각 알루미나 입자를 1 질량% 포함하는 슬러리를 노즐 지름 0.3mm Φ 로부터 노즐 선단에서 샘플까지의 거리 4mm로, 이형층 표면에 투사하고, 이형층을 절삭한다. 슬러리의 분사량에 대한 절삭된 변위, 슬러리 1g당으로 절삭되는 깊이를 이로전율(μ m/g)로 하여 표시했다. 즉, 이로전율의 값이 크면 절삭된 물질은 부서지기 쉽고 약한 것을 나타내고, 이로전율의 값이 작으면 절삭된 물질은 유연하고 강한 것을 나타낸다.
- [0028] 본 발명에 있어서의 이형층의 MSE 시험에서의 이로전율은 0.003 μ m/g 이상이고, 0.003 μ m/g 이상 0.020 μ m/g 이하가 바람직하며, 0.004 μ m/g 이상 0.010 μ m/g 이하가 보다 바람직하다.
- [0029] 이형층의 이로전율이 작으면 이형층은 유연하고 강하다고 생각되어, 이형층 표면에 적층된 세라믹 그린시트를 하프 컷했을 때에 이형층이 유연하고 강하면 세라믹 그린시트가 깔끔하게 절단할 수 없고, 이형층과 함께 추종(追隨)되어 버리기 때문에, 하프 컷부에 세라믹 그린시트의 신장이나 잔존물이 발생해버릴 가능성이 있다. 하프 컷부에 세라믹 그린시트의 신장이나 잔존물이 발생하면, 박리 공정에서 균일하게 박리할 수 없게 되기 때문에 바람직하지 않다. 이것에 대해, 이로전율이 0.003 μ m/g 이상이면, 세라믹 그린시트를 하프 컷했을 때에 이형층이 부서지기 쉽기 때문에, 컷부를 순간적으로 깔끔하게 절단할 수 있다. 그 때문에 세라믹 그린시트의 신장이나 잔존물이 발생하지 않아, 박리 공정에서 균일하게 박리할 수 있고, 박리 공정에서 안정적으로 박리할 수 있게 된다. 또, 이로전율이, 상기의 바람직한 범위의 상한치 이하이면, 이형층의 이탈이나 응집 파괴가 생기기 어려워지기 때문에 바람직하다.
- [0030] 이로전율을 조정하는 방법으로는, 예를 들면 이형층에 포함되는 수지의 가교점의 밀도를 조정하는 방법, 구체적으로는, 보다 낮은 수 평균 분자량의 알케닐기 함유 실리콘 또는 Si-H기 함유 실리콘을 사용하는 것, 또는 Si-H기의 몰 비율이 높은 Si-H기 함유 실리콘을 사용함으로써, 이로전율을 높일 수 있다. 또, 예를 들면 이형층에 포함되는 수지의 분기 구조의 밀도를 조정하는 방법, 구체적으로는, SiO_{4/2}로 표시되는 Q 단위를 갖는 알케닐기 함유 실리콘 등을 사용함으로써, 이로전율을 높일 수 있다.
- [0031] 상기 시, 알케닐기 함유 실리콘 또는 Si-H기 함유 실리콘의 분자량을 조정하거나, Q 단위의 몰 비율을 조정하거나, Si-H기의 몰 비율을 조정하거나 함으로써, 이로전율이 너무 높지 않도록 조정할 수 있다. 또, 이형층에 유연성을 부여하는 개질용 수지를 첨가함으로써, 이로전율을 저하시키는 것도 가능하다.
- [0032] 또한, 이형성 성분과는 별도로 가교 밀도가 높은 수지를 사용하거나, 저분자량의 가교제나 커플링제 등의 반응점이 많아지는 물질을 사용함으로써, 이로전율을 높이는 것도 가능하다.
- [0033] [이형층]
- [0034] 이형층으로는, 실리콘계 화합물, 장쇄 알킬기 함유 화합물, 불소 함유 화합물, 아크릴계 화합물 등의 이형제 성분을 포함하고 있으면 되고, 추가로 바인더 성분, 가교제, 개질용 수지, 용매, 촉매, 계면활성제, 가교 반응 억제제, 커플링제 등을 포함하고 있어도 된다. 이형층으로는, 내열성이나 박리성이 양호하고, 표면 자유 에너지와 이로전율을 적합하게 제어하기 쉬운 관점에서, 실리콘계 화합물을 함유하는 반응 경화성의 조성물을 반응 및 고화시켜 이루어지는 이형층인 것이 바람직하다. 또, 환경 배려, 안전성의 관점에서, 수성 코팅 조성물을 반응 및 고화시켜 이루어지는 이형층이 보다 바람직하다.
- [0035] 수성 코팅 조성물로는, 분자 내에 2개 이상의 알케닐기를 갖고 SiO_{4/2}로 표시되는 Q 단위를 갖고 있어도 되는 수 평균 분자량 1000 이상 10000 미만의 알케닐기 함유 실리콘, 및 분자 내에 2개 이상의 Si-H기를 갖는 수 평균 분자량 1000 이상 5000 이하의 Si-H기 함유 실리콘을 포함하는 것이 바람직하다. 이하, 구성 성분마다 상술한다.
- [0036] (알케닐기 함유 실리콘)
- [0037] 알케닐기 함유 실리콘으로는, 분자 내에 2개 이상의 알케닐기를 갖고, 또한 SiO_{4/2}로 표시되는 Q 단위를 갖는 알케닐기 함유 실리콘, 및/또는 분자 내에 2개 이상의 알케닐기를 갖고, SiO_{4/2}로 표시되는 Q 단위를 갖지 않는 알케닐기 함유 실리콘을 이용할 수 있다.
- [0038] Q 단위를 갖는 알케닐기 함유 실리콘으로는, 분자 내에 2개 이상의 알케닐기와 SiO_{4/2}로 표시되는 Q 단위를 갖고, 주쇄에 실록산 결합을 갖는 화합물이면 어느 화합물이어도 되지만, 말단 및/또는 측쇄에 알케닐기를 갖는 폴리 오르가노실록산이 바람직하다. 또, 디알킬실록산 단위 또는 알킬페닐실록산 단위를 포함하는 공중합체인

것이, 박리성을 발현시키면서, 1 분자 중의 알케닐기량을 조정하기 쉽기 때문에 바람직하다. 말단의 규소 원자는, 알케닐기를 갖는 것이 바람직하지만, 트리메틸실란 등의 트리알킬실란 구조여도 된다.

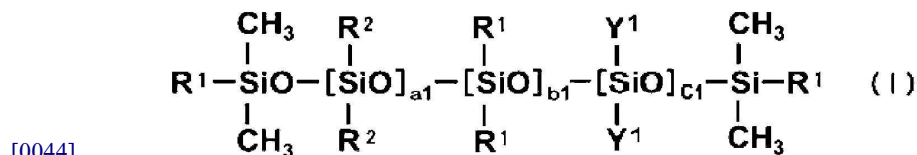
[0039] Q 단위를 갖지 않는 알케닐기 함유 실리콘으로는, 분자 내에 2개 이상의 알케닐기를 갖고, 주쇄에 실록산 결합을 갖는 화합물이면 어느 화합물이어도 되지만, 말단 및/또는 측쇄에 알케닐기를 갖는 폴리오르가노실록산이 바람직하다. 또, 디알킬실록산 단위 또는 알킬페닐실록산 단위를 포함하는 공중합체인 것이, 박리성을 발현시키면서, 1 분자 중의 알케닐기량을 조정하기 쉽기 때문에 바람직하다. 말단의 규소 원자는, 알케닐기를 갖는 것이 바람직하지만, 트리메틸실란 등의 트리알킬실란 구조여도 된다.

[0040] 어느 알케닐기 함유 실리콘에 있어서도, 알케닐기는, 편말단, 양말단, 측쇄 중 어느 것에 도입되어 있어도 되지만, 적어도 어느 것의 말단에 도입되어 있는 것이 바람직하고, 주쇄의 양말단에 도입되어 있는 것이 보다 바람직하다. 알케닐기는, 분자 내에 2개 이상 갖고 있고, 2 이상 20 이하가 바람직하며, 2 이상 10 이하가 보다 바람직하다.

[0041] Q 단위를 갖는 알케닐기 함유 실리콘의 경우, SiO_{4/2}로 표시되는 Q 단위의 함유량으로는, 분자 내에 있어서의 말단을 포함하는 모든 규소 원자를 100 몰%로 할 때, 0.5 몰% 이상 30 몰% 이하가 바람직하고, 0.5 몰% 이상 20 몰% 이하가 보다 바람직하다. Q 단위의 함유량이 0.5 몰% 이상이면, 응집력이 높은 치밀한 이형층을 형성하기 쉬워지며, 이형층의 박리성과 젖음성을 양립시키기 쉬워진다. Q 단위의 함유량이 30 몰% 이하이면, 너무 치밀한 구조가 되는 것을 억제하여 도막이 부서지기 쉬워지는 것을 억제하기 쉬워진다.

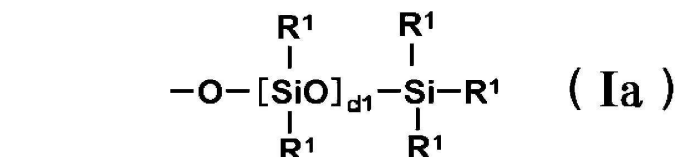
[0042] 알케닐기 함유 실리콘으로는, 예를 들면, 하기 일반식 (I)로 표시되는 오르가노폴리실록산이 예시된다.

[0043] [화학식 1]



[0044] (일반식 (I) 중, R¹은, 동일 또는 달라도 되는, 탄소수 2 이상 8 이하의 알케닐기, 또는 알킬기 또는 아릴기를 포함하는 탄소수 1 이상 16 이하의 1가의 탄화수소기이고, [SiO]_{b1}로 나타내는 규소 원자에 결합하는 R¹ 중 하나 이상은 탄소수 2 이상 8 이하의 알케닐기이며, R²는, 동일 또는 달라도 되는, 알킬기 또는 아릴기를 포함하는 탄소수 1 이상 16 이하의 1가의 탄화수소기이고, Y¹은, 동일 또는 달라도 되는, 일반식 (Ia)로 표시된다.

[0045] [화학식 2]

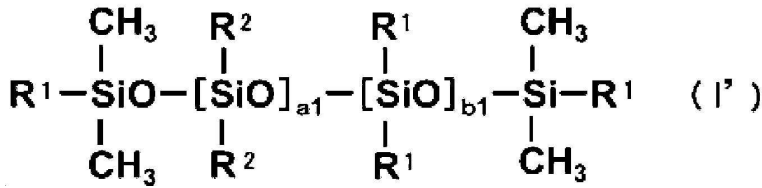


[0046] (일반식 (Ia) 중, R¹은, 일반식 (I)의 R¹과 동일하며, 동일 또는 달라도 된다.)

[0047] Y¹을 포함하는 일반식 (I)의 전체에 있어서, 말단을 포함하는 모든 규소 원자를 100 몰%로 할 때, a1은 50 몰% 이상 98 몰% 이하, b1은 0 몰% 이상 10 몰% 이하, c1은 0 몰% 이상 30 몰% 이하이고, d1은 0 몰% 이상 50 몰% 이하이다. Y¹을 포함하는 일반식 (I)의 전체에 있어서, R¹ 중 2개 이상은 탄소수 2 이상 8 이하의 알케닐기이다.)

[0048] 또한, 일반식 (I)에 있어서, c1이 0 몰%인 경우, 즉, Q 단위를 갖지 않는 알케닐기 함유 실리콘의 경우, 알케닐기 함유 실리콘으로는, 예를 들면, 하기 일반식 (I')로 표시되는 오르가노폴리실록산이 예시된다.

[0051] [화학식 3]



[0052]

[0053] [SiO]_{a1}로 나타내는 규소 원자에 결합하는 R²는, 알킬기 또는 아릴기를 포함하는 1가의 탄화수소기이면 되지만, 알킬기 또는 아릴기로부터 선택되는 탄소수 1 이상 16 이하의 1가의 탄화수소기인 것이 바람직하고, 메틸기, 또는 페닐기가 보다 바람직하며, 메틸기가 더욱 바람직하다.

[0054]

[SiO]_{b1}로 나타내는 규소 원자에 결합하는 R¹은, 탄소수 2 이상 8 이하의 알케닐기, 또는 알킬기 또는 아릴기를 포함하는 1가의 탄화수소기이고, 하나 이상은 탄소수 2 이상 8 이하의 알케닐기이면 되지만, 탄소수 2 이상 8 이하의 알케닐기, 또는 알킬기 또는 아릴기로부터 선택되는 탄소수 1 이상 16 이하의 1가의 탄화수소기인 것이 바람직하다. R¹이 알케닐기 이외의 탄화수소기인 경우, 메틸기, 또는 페닐기가 보다 바람직하고, 메틸기가 더욱 바람직하다.

[0055]

[SiO]_{d1}로 나타내는 규소 원자에 결합하는 R¹은, 탄소수 2 이상 8 이하의 알케닐기, 또는 알킬기 또는 아릴기를 포함하는 1가의 탄화수소기이면 되지만, 탄소수 2 이상 8 이하의 알케닐기, 또는 알킬기 또는 아릴기로부터 선택되는 탄소수 1 이상 16 이하의 1가의 탄화수소기인 것이 바람직하고, 알킬기 또는 아릴기로부터 선택되는 탄소수 1 이상 16 이하의 1가의 탄화수소기인 것이 보다 바람직하다. R¹이 알케닐기 이외의 탄화수소기인 경우, 메틸기, 또는 페닐기가 보다 바람직하고, 메틸기가 더욱 바람직하다.

[0056]

주쇄의 양 말단의 R¹도 [SiO]_{b1}로 나타내는 규소 원자에 결합하는 R¹과 마찬가지로이지만, 바람직한 구성으로는 탄소수 2 이상 8 이하의 알케닐기이고, 말단의 알케닐기는 Si-H기와의 반응을 한 경우에 입체적인 구조 장애가 비교적 작아지며, 박리성을 향상시키기 쉽기 때문에 특히 바람직하다.

[0057]

일반식 (Ia)에 있어서의 말단의 규소 원자에 결합하는 R¹도 [SiO]_{b1}로 나타내는 규소 원자에 결합하는 R¹과 마찬가지로이지만, 바람직한 구성으로는 탄소수 2 이상 8 이하의 알케닐기이고, 이형층의 응집력이 향상되어, 유기 용제를 개재하는 것과 같은 공정재의 박리 특성이 향상되기 때문에 바람직하다.

[0058]

R¹로 나타내어지는 탄소수 2 이상 8 이하의 알케닐기로서, 비닐기, 알릴기, 부테닐기, 펜테닐기, 헥세닐기 등을 들 수 있고, 이들 중에서도 특히 비닐기가 바람직하다.

[0059]

Y¹을 포함하는 일반식 (I)의 전체에 있어서, 말단을 포함하는 모든 규소 원자를 100 몰%로 할 때, a1은 50 몰% 이상 98 몰% 이하이지만, 70 몰% 이상 98 몰% 이하가 바람직하다. 또, b1은 0 몰% 이상 10 몰% 이하이지만, 0 몰% 이상 5 몰% 이하가 바람직하다. c1은 0.5 몰% 이상 30 몰% 이하이지만, 0.5 몰% 이상 20 몰% 이하가 바람직하다. d1은 0 몰% 이상 50 몰% 이하이지만, 0 몰% 이상 30 몰% 이하가 바람직하다.

[0060]

[SiO]_{a1}과 [SiO]_{b1}의 구성 단위를 합계하여 100 몰%로 할 때, 박리성을 향상시키기 위해 탄화수소기를 도막 표면에 국재화(局在化)시키는 관점에서, [SiO]_{a1}의 구성 단위의 범위로서 90 몰% 이상 100 몰% 이하가 바람직하고, 보다 바람직한 범위로서 95 몰% 이상 100 몰% 이하이다.

[0061]

알케닐기 함유 실리콘의 수 평균 분자량은, 1000 이상 10000 미만이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3000 이상 10000 미만이다. 수 평균 분자량이 1000 이상이면, 탄화수소기가 도막 표면에 국재화하여 충분한 박리성이 얻어지기 쉬워진다. 한편, 수 평균 분자량이 10000 미만이면, 수계(水系) 코팅 조성물에서의 유화 특성이 양호해지며, 균일 도공성도 양호해지는 경향이 있다.

[0062]

(Si-H기 함유 실리콘)

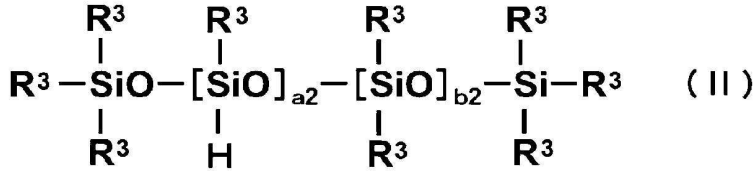
[0063]

Si-H기 함유 실리콘으로는, 분자 내에 2개 이상의 Si-H기(즉, Si 원자에 직접 결합하는 2개 이상의 수소 원자)

를 갖고, 주쇄에 실록산 결합을 갖는 화합물이면 어느 화합물이어도 되지만, 측쇄에 Si-H기를 갖는 폴리오르가노실록산이 바람직하다. 또, 디알킬실록산 단위 또는 알킬페닐실록산 단위를 포함하는 공중합체인 것이, 박리성을 발현시키면서, 1 분자 중의 Si-H기량을 조정하기 쉽기 때문에 바람직하다. 말단의 규소 원자는, Si-H기를 갖고 있어도 되지만, 트리메틸실란 등의 트리알킬실란 구조인 것이 바람직하다.

[0064] Si-H기 함유 실리콘으로는, 하기의 일반식 (II)로 표시되는 오르가노하이드로겐폴리실록산이 예시된다.

[0065] [화학식 4]



[0066]

[0067] (일반식 (II) 중, R³은, 동일 또는 달라도 되는, 알킬기 또는 아릴기를 포함하는 탄소수 1 이상 16 이하의 1가의 탄화수소기이고, a2+b2를 100 몰%로 할 때, a2는 30 몰% 이상 90 몰% 이하, b2는 10 몰% 이상 70 몰% 이하이다.)

[0068] [SiO]_{a2}로 나타내는 규소 원자에는, 수소 원자(하이드로젠기)가 결합하고, R³은, 알킬기 또는 아릴기를 포함하는 1가의 탄화수소기이면 되지만, 알킬기 또는 아릴기로부터 선택되는 탄소수 1 이상 16 이하의 1가의 탄화수소기인 것이 바람직하다.

[0069] [SiO]_{b2}, 및 말단의 Si 원자에 결합하는 R³은, 알킬기 또는 아릴기를 포함하는 1가의 탄화수소기이면 되지만, 알킬기 또는 아릴기로부터 선택되는 탄소수 1 이상 16 이하의 1가의 탄화수소기인 것이 바람직하다.

[0070] 어느 R³에 대해서도, 알킬기 또는 아릴기의 탄소수는 보다 적은 수의 쪽이 보다 바람직하며, 입체적인 구조 장애가 비교적 작아져, 가교 반응이 진행하기 쉬운 것이 된다. 또, 유동성이나, 이형층 중의 반응 구조의 균일성의 관점에서도 바람직하다. 이 때문에, 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등이 바람직하고, 또 아릴기로는, 페닐기, 트릴기 등이 바람직하다.

[0071] [SiO]_{a2}와 [SiO]_{b2}의 구성 단위를 합계하여 100 몰%로 하면, [SiO]_{a2}의 구성 단위의 범위로서 30 몰% 이상 90 몰% 이하가 바람직하고, 40 몰% 이상 80 몰% 이하가 보다 바람직하다. [SiO]_{a2}의 구성 단위가 30 몰% 이상이면, 가교 반응점이 충분한 양이 되고, 이형층의 응집력이 커지며, 이형층의 내찰과성이나 내용체성도 양호해져 바람직하다. 또, [SiO]_{a2}의 구성 단위가 90 몰% 이하이면, 이형층 중에 Si-H기가 잔존하기 어려워지고, 이형층 표면의 활성이 오르기 어려워서 박리성이 양호하게 유지되기 때문에 바람직하다.

[0072] 본 발명에 있어서의 Si-H기 함유 실리콘의 수 평균 분자량은, 1000 이상 5000 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 3000 이상 5000 이하이다. 수 평균 분자량이 1000 이상이면, 충분한 박리성이 얻어지기 쉬워진다. 한편, 수 평균 분자량이 5000 이하이면, 수성 코팅 조성물에서의 유화 특성이 양호해지며, 도공 균일성도 양호해지는 경향이 있다. 또한 가교 반응이 효율적으로 진행되기 쉬워지고, 이형층 중의 잔존 Si-H기가 적어지며, 박리성이 양호해진다.

[0073] 수성 코팅 조성물 중에 있어서, 알케닐기 함유 실리콘의 100 질량부에 대해, Si-H기 함유 실리콘을 1 질량부 이상 50 질량부 이하 포함하는 것이 바람직하고, 2 질량부 이상 40 질량부 이하가 보다 바람직하며, 3 질량부 이상 30 질량부 이하가 더욱 바람직하다. Si-H기 함유 실리콘의 함유량이, 1 질량부 이상이 되면, 가교 반응점이 충분한 양이 되어, 치밀한 가교 구조가 형성되기 쉬워지며, 이형성이 향상되기 때문에 바람직하다. Si-H기 함유 실리콘의 함유량이, 50 질량부 이하가 되면, 이형층 중의 Si-H기가 잔존하기 어려워지고, 이형층 표면의 활성이 오르기 어려워서 박리성이 양호하게 유지되기 때문에 바람직하다.

[0074] (폴리비닐 알코올계 수지)

[0075] 개질용 수지를 이용하는 경우, 표면 자유 에너지를 조정하기 위한 개질용 수지로서, 폴리비닐 알코올계 수지를 이용하는 것이 바람직하다. 폴리비닐 알코올계 수지로는, 폴리비닐 알코올 또는 그 공중합체가 이용된다. 폴리비닐 알코올 공중합체로는, 비닐 알코올-초산 비닐 공중합체, 비닐 알코올-비닐 부티랄 공중합체, 에틸렌-

비닐 알코올 공중합체, 분자 내에 실릴기를 갖는 폴리비닐 알코올계 고분자 등이 예시되고, 이들 중에서도 비닐 알코올-초산 비닐 공중합체, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체가 바람직하다. 폴리비닐 알코올계 수지가 공중합체인 경우, 비닐 알코올 유래의 반복 단위는, 70 몰% 이상 100 몰% 이하인 것이 바람직하고, 85 몰% 이상 99 몰% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0076] 본 발명에 있어서의 폴리비닐 알코올계 수지의 중합도는, 농도 4 질량% 수용액의 20℃에서의 점도로 나타낼 수 있고, 해당 점도가 5mPa·s 이상 50mPa·s 이하인 것이 바람직하다. 점도가 전술의 수치 범위 내이면, 수성 코팅 조성물에 있어서의 혼화성(混和性)이 높고, 보다 균일한 이형층이 얻어지기 쉬워진다. 즉, 해당 점도가 5mPa·s 이상이면, 이형층 형성 후에 도막 내에서 유동하기 어려워지며, 이형 특성을 저하시키기 어려우므로 바람직하다. 해당 점도가 50mPa·s 이하이면, 수성 코팅 조성물 전체의 점도가 높아지기 어려우며, 균일 도공이 용이하게 되기 때문에 바람직하다.

[0077] 또, 폴리비닐 알코올계 수지는, 유화 전의 실리콘과도 혼합이 가능하며, 유화제로서도 이용할 수 있다.

[0078] 통상, 폴리비닐 알코올은, 초산 비닐을 중합하여 폴리 초산 비닐로 한 후, 비누화함으로써 얻어지고, 비누화의 양은 비누화도로서 나타내어진다. 본 발명에 있어서, 폴리비닐 알코올계 수지의 비누화도는 85 몰% 이상 99 몰% 이하의 것이 바람직하다. 해당 비누화도가 전술의 수치 범위에 있으면, 수성 코팅 조성물에 있어서의 혼화성이 높고, 보다 균일한 이형층이 얻어지기 쉬워진다. 특히, 해당 비누화도가 85 몰% 이상이면, 기재와의 밀착성을 향상시키면서, 실리콘과의 혼합성도 양호해진다. 해당 비누화도가 99% 이하이면, 이형층의 친수성이 너무 높아지지 않고, 이형층 도막의 응집력이 유지되기 쉬워, 이형층의 밀착성이 악화되는 케이스도 발생하기 어려워진다.

[0079] 이러한 폴리비닐 알코올계 수지로는, 시판품을 그대로 이용할 수도 있다. 이러한 시판품의 구체예로는, 가부시키가이샤 쿠라레 제조 포발이나 미츠비시 케미컬 가부시키가이샤 제조 고세놀 등을 들 수 있다.

[0080] 이형층에 폴리비닐 알코올계 수지를 이용하는 경우, 이형층을 기준으로서 1 질량% 이상 20 질량% 이하 함유하는 것이 바람직하다. 보다 바람직한 범위로는 1 질량% 이상 15 질량% 이하이고, 더욱 바람직한 범위로는 1 질량% 이상 10 질량% 이하이다. 해당 폴리비닐 알코올계 수지의 함유량이, 전술의 수치 범위 내이면, 실리콘과의 혼화성, 기재와 이형층과의 밀착성의 2가지 특성을 보다 적합하게 양립시킬 수 있다. 즉, 해당 폴리비닐 알코올계 수지의 이형층에의 함유량이 1 질량% 이상이면, 도액 중에서의 실리콘 유화액의 안정성이 양호해지기 쉽고, 20 질량% 이하이면, 이형 특성이 저하되기 어렵다.

[0081] (백금계 촉매)

[0082] 알케닐기 함유 실리콘과 Si-H기 함유 실리콘과의 가교 반응은 부가 반응이고, 일양태에 있어서, 반응을 촉진시키기 위해 백금계 촉매를 이용하는 것이 바람직하다.

[0083] 백금계 촉매로는 공지의 것을 사용할 수 있고, 예를 들면 염화 백금이나 염화 백금산을 들 수 있다. 해당 백금계 촉매는 실리콘에의 분산성을 고려하여 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 백금(0) 착체(Karstedt 촉매)를 이용해도 되고, 실리콘을 유화시킬 때에 동시에 분산시킴으로써, 균일 분산성을 확보할 수 있다.

[0084] 백금계 촉매의 함유량은, 알케닐기 함유 실리콘과 Si-H기 함유 실리콘을 합한 질량에 대해, 백금 원소의 질량이 10ppm 이상 400ppm 이하의 범위에서 포함되어 있는 것이 바람직하다. 이와 같은 범위로 함으로써, 실리콘의 경화를 충분히 행할 수 있고, 또한, 실리콘 응집물의 발생을 억제할 수 있어, 표면성이 뛰어난 이형 필름을 얻을 수 있다. 백금 원소의 질량비가 상한 이하이면, 알케닐기와 Si-H기와의 부가 반응이 적당해지며, 실리콘 응집물의 발생을 억제할 수 있는 경향이 있다. 이러한 관점에서, 백금계 촉매의 함유량은, 보다 바람직하게는 300ppm 이하, 더욱 바람직하게는 200ppm 이하이다. 또, 백금 원소의 질량비가 하한 이상이면 부가 반응이 충분히 진행되어, 실리콘의 경화 불량을 일으키기 어려워진다. 이러한 관점에서, 백금 촉매의 함유량은, 보다 바람직하게는 15ppm 이상, 더욱 바람직하게는 20ppm 이상이다.

[0085] (수계 용매)

[0086] 수성 코팅 조성물을 이용하는 경우, 수성 코팅 조성물에는, 알케닐기 함유 실리콘, 및 Si-H기 함유 실리콘에 더하여, 통상, 수계 용매를 함유하는데, 수계 용매로는 물을 포함하는 것이 바람직하게 이용된다. 일양태에 있어서, 알케닐기 함유 실리콘의 수분산체와, Si-H기 함유 실리콘의 수분산체가, 수성 코팅 조성물의 조제를 위해 사용된다. 각각의 실리콘의 수분산체로는, 바람직하게는 수계 유화액이 사용된다.

[0087] 이형층은 이와 같은 수계 유화액으로부터 형성되어 있고, 수계 유화액을 포함하는 수성 코팅 조성물(이하, 「수

계 도포액」이라고 약칭하는 경우가 있다)을 도포하여 설치(塗設)함으로써 이형층이 형성된다. 수계 도포액은 수계 용매를 이용함으로써, 필름 제작의 공정 중에 유기 용제에서 필요하게 되는 방폭 설비 및 회수 설비를 이용하는 일 없이 이형층을 형성시킬 수 있다. 필요에 따라, 다소의 유기 용매를 포함하는 것도 가능하다.

[0088] (그 외 성분)

[0089] 수성 코팅 조성물을 이용하는 경우, 일양태에 있어서, 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위 내에서, 예를 들면 계면활성제, 커플링제, 가교 반응 억제제, 대전 방지제, 자외선 흡수제, 안료, 착색제, 유기 또는 무기 입자, 윤활제, 블로킹 방지제 등의 다른 첨가제를 수성 코팅 조성물에 혼합할 수 있다.

[0090] (계면활성제)

[0091] 일양태에 있어서, 이형층을 설치할 때의 기재 필름에의 젖음을 촉진하기 위해서, 수성 코팅 조성물에 계면활성제를 첨가하는 것이 바람직하다. 이러한 계면활성제로는, 음이온계 계면활성제, 양이온계 계면활성제, 비이온계 계면활성제 등을 들 수 있고, 이들 1종 이상을 이용하는 것도 가능하다. 각각의 실리콘의 수계 유화액끼리의 응집을 막고, 또한 실리콘의 경화 반응에 영향을 주지 않기 위해서는, 유화제로서 비이온계 계면활성제를 이용하는 것이 바람직하다.

[0092] 비이온계 계면활성제로는, HLB치가 6 이상 18 이하의 범위가 바람직하고, 예를 들면, 고급 알코올, 내지 고급 지방산의 알킬렌 옥시드 부가체, 고급 지방산과 알코올과의 알킬렌 옥시드 부가체의 에스테르체, 알카놀아미드의 알킬렌 옥시드 부가체, 소르비탄 에스테르의 알킬렌 옥시드 부가체, 고급 지방산 글리세리드의 알킬렌 옥시드 부가체 등의 알킬렌 옥시드 부가체로부터 선택되는 적어도 1종을 들 수 있다. 여기에서, HLB치는 Griffin의 계산식에 의해 산출되는 값이다.

[0093] 알킬렌 옥시드로서, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 부틸렌 옥시드를 들 수 있고, 이들 중 1종을 이용해도 복수 이용해도 된다. 복수 이용하는 경우, 블록, 랜덤의 부가 형식을 상관하지 않지만, HLB치가 8 이상 18 이하의 범위인 것이 바람직하고, 10 이상 15 이하의 범위인 것이 더욱 바람직하다. 이들의 비이온계 계면활성제 중에서도, 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 트리데실 에테르 등을 바람직하게 들 수 있다. 필요에 따라 비이온계 계면활성제는 2종류 이상을 혼합해도 된다. HLB치가 이러한 범위를 벗어나는 비이온계 계면활성제를 실리콘 수산화물의 유화제로서 이용하면, 유화 분산력이나 수산화물의 안정성이 저하되는 경우가 있다.

[0094] 계면활성제는, 전체 고형분에 대해 0.1 질량% 이상 20 질량% 이하의 범위에서 사용하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.2 질량% 이상 15 질량% 이하의 범위이며, 더욱 바람직하게는 0.5 질량% 이상 10 질량% 이하의 범위이다. 이 범위의 하한 이상이면, 유화 상태가 양호해지고, 이 범위의 상한 이하이면, 중박리화(重剝離化)를 일으키기 어려워진다.

[0095] (가교 반응 억제제)

[0096] 일양태에 있어서, 수계 도포액의 상태에서 실온에 있어서의 백금계 촉매의 활성을 억제하기 위해, 반응 억제제가 함유되어 있는 것이 바람직하다. 이러한 반응 억제제는, 바람직하게는 알킬닐기를 갖는 반응 억제제이다. 알킬닐기를 갖는 반응 억제제로는, 알킬닐기를 갖는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는 1-에틸닐-1-시클로헥산올, 4-에틸-1-옥탄-3-올, 3-메틸-1-도데신-3-올, 3,7,11-트리메틸-1-도데신-3-올, 1,1-디페닐-2-프로판-3-올, 3-에틸-6-에틸-1-노닌-3-올, 3-메틸-1-펜타데신-3-올, 2,5-디메틸-3-헥신-2,5-디올, 3-페닐-1-부틴-3-올이 예시된다. 본 발명에서는 수계 도포액이기 때문에, 물에의 친화 용해성과 백금에의 배위능(配位能)의 밸런스 및 비점으로부터, 예시하는 알킬닐기와 수산기를 갖는 반응 억제제를 사용하는 것이 바람직하다. 또는 백금계 촉매는 수계 도포액에 첨가하기 위해 일반적인 오르가노폴리실록산과 혼합하여, 수계 유화액으로서 이용하는 경우가 있다.

[0097] 가교 반응 억제제의 함유량은, 이형층의 형성에 이용되는 수성 코팅 조성물의 질량에 대해, 바람직하게는 5ppm 이상 1000ppm 이하, 보다 바람직하게는 10ppm 이상 700ppm 이하, 더욱 바람직하게는 20ppm 이상 500ppm 이하이다. 해당 가교 반응 억제제의 함유량이 하한 이상인 경우는, 포트 라이프가 길어지고, 실온에 있어서 실리콘의 부가 경화 반응이 진행되기 어려워지며, 실리콘 응집물이 발생하기 어려워지는 경향이 있다. 또 해당 가교 반응 억제제의 함유량이 상한 이하이면, 상대제를 박리한 후에 상대제로 실리콘이 이행되기 어려워지고, 열처리 시에 휘발하는 반응 억제제의 양이 감소하기 때문에 오븐 내부의 오염이 생기기 어렵다.

[0098] (커플링제)

[0099] 일양태에 있어서, 수성 코팅 조성물에는, 실리콘 성분과 기재 필름의 밀착성을 향상시키기 위해 커플링제를 첨

가할 수 있다. 커플링제로는, 예를 들면, 일반식 $YRSiX_3$ 으로 표시되는 화합물이고, 예를 들면 실란 커플링제를 들 수 있다. 여기에서, Y는 비닐기, 에폭시기, 아미노기, 메르캡토기 등과 같은 유기 관능기이고, Y가 에폭시기나 비닐기인 것이 특히 바람직하다.

[0100] R은 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌기와 같은 알킬렌기, 또는 단결합(單結合)이다. X는 메톡시기, 에톡시기, 아세톡시 등과 같은 가수분해성기, 또는 알킬기이고, 3개의 X 중 적어도 하나가 가수분해성기이며, 바람직하게는 3개의 X가 가수분해성기이다. 가수분해성기로는, 메톡시기가 바람직하다.

[0101] 바람직한 실란 커플링제로는, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 비닐트리아세톡시실란, 비닐트리아세톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, 비닐메틸디메톡시실란 등을 들 수 있다.

[0102] 커플링제의 다른 예로는, 지르코늄, 티탄, 알루미늄 등의 금속을 포함하는 유기 금속 화합물을 들 수 있고, 유기 금속 화합물은 알콕시드, 킬레이트, 아실레이트계로 분류되는 것이 바람직하다. 구체예를 들면, 지르코늄 테트라아세틸아세토네이트, 지르코늄 아세테이트, 티탄 아세틸아세토네이트, 트리에탄올아민 티타네이트, 티탄 락테이트 등이고, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0103] 또, 커플링제로는, Y가 에폭시기인 실란 커플링제와, Y가 비닐기인 실란 커플링제를 병용하는 등, 2종 이상의 커플링제를 사용하는 것도 가능하다.

[0104] 일양태에 있어서, 커플링제를 첨가함으로써 이형층의 주성분인 실리콘과 폴리에스테르 필름 등과의 내구밀착성(耐久密着性)이 향상된다. 예를 들면, 유기 용제를 사용한 용액 캐스트 방식의 수지 시트의 캐스트 시에는 이형층에 유기 용제 성분이 침투하는 경우가 있어, 이형층이 침식될 가능성이 있는데, 커플링제의 첨가에 의해 침식을 억제할 수 있다. 고온에서의 용융 캐스트 방식의 수지 시트의 캐스트 시에는 고온에 이형층이 노출되어, 열 열화의 가능성이 있는데, 커플링제의 첨가에 의해 열 열화를 억제하여, 이형층을 유지 가능하게 된다.

[0105] 상기와 같은 관점에서, 커플링제의 함유량으로는, 이형층에 포함되는 알케닐기 함유 실리콘과 Si-H기 함유 실리콘의 합계 100 질량부에 대해, 0.1 질량부 이상 20 질량부 이하가 바람직하고, 1 질량부 이상 10 질량부 이하가 보다 바람직하다.

[0106] (실리콘 수분산체의 제작)

[0107] 수성 코팅 조성물을 이용하는 경우, 일양태에 있어서, 수계 유화액의 제작은, 소정의 알케닐기 함유 실리콘 또는 Si-H기 함유 실리콘, 수계 용매 및 계면활성제를 이용하여, 유화시키는 방법을 들 수 있다. 이들 성분의 유화는 공지의 방법을 이용할 수 있고, 예를 들면, 미리 제작한 소정의 실리콘과 계면활성제와 필요에 따라서 그 외의 성분을 호모지나이저, 아지호모 믹서, 울트라플래너터리 믹서 등의 교반 장치를 이용하여 수계 매체 중에서 기계적으로 유화하는 방법을 들 수 있다.

[0108] 또, 교반 날개의 크기, 교반 속도 및 교반 시간을 조정하여 수분산체의 입경을 조정할 수 있다. 각 실리콘 수분산체의 분산 입자의 평균 입경은 200nm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 100nm 이상 200nm 이하이다.

[0109] [기재 필름]

[0110] 본 발명에 있어서의 기재 필름은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트 등의 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 폴리스티렌 트리아세틸 셀룰로오스, 아크릴, 폴리이미드 등으로 이루어지는 시트 또는 필름을 예시할 수 있다. 그중에서도, 기재 특성, 내열성이 뛰어나고, 또 이들의 특성과 가격의 밸런스가 좋다는 관점에서, 폴리에스테르로 이루어지는 필름이 바람직하다. 이하, 폴리에스테르 필름의 경우를 예를 들어 설명하지만, 다른 수지 필름을 이용하는 경우라도, 공중합 성분, 블렌드 성분, 첨가제, 필름의 제법, 적층 구조 등에 대해서는, 이하와 마찬가지로 한다.

[0111] (폴리에스테르 필름)

[0112] 기재 필름으로서 이용하는 폴리에스테르 필름을 구성하는 폴리에스테르는, 특별히 한정되지 않고, 이형 필름용 기재로서 통상 일반적으로 사용되고 있는 폴리에스테르를 필름 성형한 것을 사용할 수 있다. 바람직하게는, 방향족 이염기산 성분과 디올 성분으로 이루어지는 결정성의 선상(線狀) 포화 폴리에스테르이고, 예를 들면, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌-2,6-나프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리트리메틸렌 테레프탈레이트 또는 이들의 수지의 구성 성분을 주성분으로 하는 공중합체가 더욱 적합하다. 특히, 폴리에틸렌 테레프탈

레이트로 형성된 폴리에스테르 필름이 특히 적합하다. 폴리에틸렌 테레프탈레이트는, 에틸렌 테레프탈레이트의 반복 단위가 바람직하게는 90 몰% 이상, 보다 바람직하게는 95 몰% 이상이며, 다른 디카르복시산 성분, 디올 성분이 소량 공중합되어 있어도 된다. 예를 들면, 코스트의 점에서, 테레프탈산과 에틸렌 글리콜만으로 제조된 것이 바람직하다. 또, 본 발명의 이형 필름의 효과를 저해하지 않는 범위 내에서, 공지의 첨가제, 예를 들면, 산화 방지제, 광안정제, 자외선 흡수제, 결정화제 등을 첨가해도 된다. 폴리에스테르 필름은 쌍방향의 탄성률의 높음 등의 이유에서 2축 배향 폴리에스테르 필름인 것이 바람직하다.

[0113] 상기 폴리에스테르 필름의 고유 점도는 0.50dl/g 이상 0.70dl/g 이하가 바람직하고, 0.52dl/g 이상 0.62dl/g 이하가 보다 바람직하다. 고유 점도가 0.50dl/g 이상인 경우, 연신 공정에서 파단이 많이 발생하는 일이 없어 바람직하다. 반대로, 0.70dl/g 이하인 경우, 소정의 제품 폭으로 재단할 때의 재단성이 좋아, 치수 불량이 발생하지 않으므로 바람직하다. 또, 원료 펠릿은 충분히 진공 건조하는 것이 바람직하다.

[0114] 또한, 본 명세서에 있어서, 단지 「폴리에스테르 필름」이라고 기재하는 경우, 표면층 A와 표면층 B를 갖는(적층한) 폴리에스테르 필름을 의미한다.

[0115] 본 발명에 있어서의 폴리에스테르 필름의 제조 방법은 특별히 한정되지 않고, 종래 일반적으로 이용되고 있는 방법을 이용할 수 있다. 예를 들면, 상기 폴리에스테르를 압출기(押出機)에서 용융하여, 필름상(狀)으로 압출하고, 회전 냉각 드럼에서 냉각함으로써 미연신 필름을 얻고, 해당 미연신 필름을 2축 연신함으로써 얻을 수 있다. 2축 연신 필름은, 세로 방향 또는 가로 방향의 1축 연신 필름을 가로 방향 또는 세로 방향으로 축차(逐次) 2축 연신하는 방법, 또는 미연신 필름을 세로 방향과 가로 방향으로 동시 2축 연신하는 방법으로 얻을 수 있다.

[0116] 본 발명에 있어서, 폴리에스테르 필름 연신 시의 연신 온도는 폴리에스테르의 2차 전이점(Tg) 이상으로 하는 것이 바람직하다. 세로, 가로 각각의 방향으로 1배 이상 8배 이하, 특히 2배 이상 6배 이하의 연신을 하는 것이 바람직하다.

[0117] 상기 폴리에스테르 필름은, 두께가 12 μ m 이상 50 μ m 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 15 μ m 이상 38 μ m 이하이며, 보다 바람직하게는, 19 μ m 이상 33 μ m 이하이다. 필름의 두께가 12 μ m 이상이면, 필름 생산 시나 가공 공정, 성형 시에, 열에 의해 변형될 우려가 없어 바람직하다. 한편, 필름의 두께가 50 μ m 이하이면, 사용 후에 폐기하는 필름의 양이 극도로 많아지지 않아, 환경 부하를 작게 하는 데 있어서 바람직하다.

[0118] 상기 폴리에스테르 필름 기재는, 단층이어도 2층 이상의 다층이어도 상관없다. 예를 들면, 기재 필름은, 입경 1.0 μ m 이상의 입자를 실질적으로 포함하지 않는 표면층 A와, 입자를 포함하는 표면층 B를 갖는 폴리에스테르 필름이어도 된다. 바람직하게는, 표면층 A는, 입경 1.0 μ m 이상의 무기 입자를 실질적으로 포함하지 않는다.

[0119] 이 양태에 있어서, 표면층 A에, 입경 1.0 μ m 미만 1nm 이상의 입자는 존재해도 된다. 표면층 A가, 입경 1.0 μ m 이상의 입자, 예를 들면 무기 입자를 실질적으로 포함하지 않으므로써, 수지 시트에 기재 중의 입자 형상이 전사하여 문제가 발생하는 것을 저감할 수 있다.

[0120] 일양태에 있어서, 표면층 A는, 입경 1.0 μ m 미만의 입자에 대해서도 함유하지 않으므로써, 수지 시트에 기재 중의 입자 형상이 전사하여 문제가 발생하는 것을, 보다 효과적으로 억제할 수 있다.

[0121] 일양태에 있어서, 상기 폴리에스테르 필름 기재는, 적어도 편면에는 실질적으로 무기 입자를 포함하지 않는 표면층 A를 갖는 적층 필름인 것이 바람직하다. 이것에 의해, 더욱 효과적으로, 수지 시트에 기재 중의 입자 형상이 전사하여 문제가 발생하는 것을 억제할 수 있다.

[0122] 예를 들면, 입경 1.0 μ m 이상의 입자를 실질적으로 함유하지 않는 표면층 A는, 입경 1.0 μ m 미만의 입자에 대해서도 실질적으로 포함하지 않는 양태가 바람직하다.

[0123] 여기에서, 본 발명에 있어서, 「입자를 실질적으로 함유하지 않는다」란, 예를 들면, 1.0 μ m 미만의 무기 입자의 경우, 형광 X선 분석으로 무기 원소를 정량한 경우에 50ppm 이하, 바람직하게는 10ppm 이하, 가장 바람직하게는 검출 한계 이하가 되는 함유량을 의미한다. 이것은 적극적으로 입자를 필름 중에 첨가시키지 않아도, 외래 이물 유래의 오염 성분이나, 원료 수지 또는 필름의 제조 공정에 있어서의 라인이나 장치에 부착한 오염이 박리되어, 필름 중에 혼입하는 경우가 있기 때문이다. 또, 「입경 1.0 μ m 이상의 입자를 실질적으로 포함하지 않는다」란, 적극적으로 입경 1.0 μ m 이상의 입자를 포함하지 않는 것을 의미한다.

[0124] 2층 이상의 다층 구성으로 이루어지는 적층 폴리에스테르 필름의 경우에는, 실질적으로 무기 입자를 함유하지 않는 표면층 A의 반대면에는, 무기 입자 등을 함유할 수 있는 표면층 B를 갖는 것이 바람직하다.

- [0125] 적층 구성으로는, 이형층을 도포하는 측의 층을 A층, 그 반대면의 층을 B층, 이들 이외의 심층(芯層)을 C층으로 하면, 두께 방향의 층 구성은 이형층/A/B 또는 이형층/A/C/B 등의 적층 구조를 들 수 있다. 당연히 C층은 복수의 층 구성이어도 상관없다. 또, 표면층 B에는 무기 입자를 포함하지 않을 수도 있다. 그 경우, 필름을 롤상으로 권취하기 위한 미끄러짐성을 부여하기 위해, 표면층 B 상에는 적어도 무기 입자와 바인더를 포함한 코팅층을 설치하는 것이 바람직하다.
- [0126] 본 발명에 있어서의 폴리에스테르 필름 기재에 있어서, 이형층을 도포하는 면의 반대면을 형성하는 표면층 B는, 필름의 미끄러짐성이나 공기의 제거 용이성의 관점에서, 무기 입자를 함유하는 것이 바람직하고, 특히 실리카 입자 및/또는 탄산칼슘 입자를 이용하는 것이 바람직하다. 함유되는 무기 입자 함유량은, 표면층 B 중에 무기 입자의 합계로 1000ppm 이상 15000ppm 이하 함유하는 것이 바람직하다.
- [0127] 이때, 표면층 B의 필름의 영역 표면 평균 거칠기(Sa)는, 1nm 이상 40nm 이하의 범위인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 5nm 이상 35nm 이하의 범위이다. 실리카 입자 및/또는 탄산칼슘 입자의 합계가 1000ppm 이상, Sa가 1nm 이상인 경우에는, 필름을 롤상으로 감아올릴(卷上) 때에, 공기를 균일하게 빠지게 할 수 있어, 감는 모습이 양호하고 평면성이 양호함으로써, 초박층 세라믹 그린시트의 제조에 적합한 것이 된다. 또, 실리카 입자 및/또는 탄산칼슘 입자의 합계가 15000ppm 이하, Sa가 40nm 이하인 경우에는, 활제(滑劑)의 응집이 발생하기 어려워, 조대(粗大) 돌기가 생기지 않기 때문에, 초박층의 세라믹 그린시트 제조 시에 품질이 안정되어 바람직하다.
- [0128] 상기 B층에 함유하는 입자로는, 실리카 및/또는 탄산칼슘 이외에 불활성인 무기 입자 및/또는 내열성 유기 입자 등도 이용할 수 있지만, 투명성이나 코스트의 관점에서 실리카 입자 및/또는 탄산칼슘 입자를 이용하는 것이 보다 바람직하다. 또, 그 밖에 사용할 수 있는 무기 입자로는, 알루미늄-실리카 복합 산화물 입자, 히드록시 아파타이트 입자 등을 들 수 있다. 또, 내열성 유기 입자로는, 가교 폴리아크릴계 입자, 가교 폴리스티렌 입자, 벤조구아나민계 입자 등을 들 수 있다. 또 실리카 입자를 이용하는 경우는, 다공질의 콜로이드 실리카가 바람직하고, 탄산칼슘 입자를 이용하는 경우는, 폴리아크릴산계의 고분자 화합물로 표면 처리를 실시한 경질(輕質) 탄산칼슘이, 활제의 탈락 방지의 관점에서 바람직하다.
- [0129] 상기 표면층 B에 첨가하는 무기 입자의 평균 입자 지름은, 0.1 μ m 이상 2.0 μ m 이하가 바람직하고, 0.5 μ m 이상 1.0 μ m 이하가 특히 바람직하다. 무기 입자의 평균 입자 지름이 0.1 μ m 이상이면, 이형 필름의 미끄러짐성이 양호하여 바람직하다. 또, 평균 입자 지름이 2.0 μ m 이하이면, 이형층 표면의 평활성에 악영향을 줄 우려가 없기 때문에, 세라믹 그린시트에 편홀이 발생할 우려가 없어 바람직하다.
- [0130] 상기 이형층을 설치하는 측의 층인 표면층 A에는, 편홀 저감의 관점에서, 활제 등의 무기 입자의 혼입을 방지하기 위해, 재생 원료 등을 사용하지 않는 것이 바람직하다.
- [0131] 상기 이형층을 설치하는 측의 층인 표면층 A의 두께 비율은, 기재 필름의 전 층 두께의 20% 이상 50% 이하인 것이 바람직하다. 20% 이상이면, 표면층 B 등에 포함되는 입자의 영향을 필름 내부로부터 받기 어려워, 영역 표면 평균 거칠기 Sa가 상기의 범위를 만족하는 것이 용이하여 바람직하다. 기재 필름의 전층의 두께의 50% 이하이면, 표면층 B에 있어서의 재생 원료의 사용 비율을 늘릴 수 있어, 환경 부하가 작아 바람직하다.
- [0132] 또, 경제성의 관점에서 상기 표면층 A 이외의 층(표면층 B 또는 전술의 중간층 C)에는, 50 질량% 이상 90 질량% 이하의 필름 스크랩(屑)이나 폐트병의 재생 원료를 사용할 수 있다. 이 경우라도, B층에 포함되는 활제의 종류나 양, 입경 그리고 영역 표면 평균 거칠기(Sa)는, 상기의 범위를 만족하는 것이 바람직하다.
- [0133] 또, 나중에 도포하는 이형층 등의 밀착성을 향상시키거나, 대전을 방지하는 등을 위해 표면층 A 및/또는 표면층 B의 표면에 제막 공정 내의 연신 전 또는 1축 연신 후의 필름에 코팅층을 설치해도 되고, 표면 처리 등을 실시할 수도 있다.
- [0134] 일양태에 있어서, 수성 코팅 조성물을 도포하는 이형층 형성면에는, 이형층과의 밀착성을 높이기 위해, 표면 처리를 하거나, 이접착층을 설치하는 것이 가능하다. 표면 처리로는, 플라즈마 처리, 코로나 방전 처리, 자외선 처리, 화염 처리 및 전자선·방사선 처리 등을 들 수 있고, 이접착층으로는, 기재 필름과 동일한 수지를 함유하고, 추가로 대전 방지제, 안료, 계면활성제, 윤활제, 안티 블로킹제 등을 함유하는 층을 들 수 있다. 수성 코팅 조성물에 커플링제와 같은 밀착성 향상제가 첨가되어 있는 경우는, 이접착층 등을 설치하지 않아도, 이형층이 기재 필름에 대해 충분한 밀착성을 가질 수 있다.
- [0135] [이형층의 형성]

- [0136] 이형층에 있어서, 이형층은, 알케닐기 함유 실리콘의 수계 유화액과 Si-H기 함유 실리콘의 수계 유화액을 포함하는 수성 코팅 조성물을 도포하여 설치해 형성된다. 그때, 기재 필름의 적어도 한쪽의 면에 이형층이 형성된다. 이형층은, 해당 기재 필름 상에 해당 수계 도포액을 도포한 후, 가열·건조가 실시되며, 수계 도포액의 성분이 반응 및 고화시켜 이루어지는 이형층이 형성된다. 해당 이형층은 필름 제막 공정에 있어서 형성되는 것이 바람직하다.
- [0137] 이형층의 두께는, 건조 후의 두께로서 5nm 이상 100nm 이하가 바람직하다. 이형층의 두께가 하한 이상이면, 박리성이 충분히 얻어지기 쉽고, 또 상한 이하이면, 박리 강도가 증대되기 어려운 경향이 있는 것 외에, 수계 도포액의 이형층 성분을 고농도로 하거나, 도공량을 늘릴 필요가 없어져, 도포하기 쉬워지는 경향이 있다. 따라서, 이형층의 두께는, 보다 바람직하게는 5nm 이상 70nm 이하, 더욱 바람직하게는 5nm 이상 50nm 이하이다.
- [0138] 기재 필름 상에 해당 수계 도포액을 도포하는 데 있어서, 그 고형분 농도는 수계 도포액 중의 이형층 성분을 기준으로 하여 20 질량% 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1 질량% 이상 10 질량% 이하이다. 수계 도포액 중의 이형층 성분의 고형분 농도가 하한 이상이면, 조막성(造膜性)이 양호해지는 경향이 있다. 또 고형분 농도가 상한 이하이면, 수계 도포액의 안정성이나 이형층의 외관이 양호해지기 쉽다. 고형분 농도를 조정하는 수성 용매로서 물이 바람직하게 이용된다.
- [0139] 이형층을 형성시키기 위해 기재 필름에 도포하는 수계 도포액은, 임의의 단계에서 실시할 수 있지만, 폴리에스테르 필름의 제조 과정에서 실시하는 것이 바람직하고, 또 배향 결정화가 완료되기 전의 폴리에스테르 필름에 도포하는 것이 바람직하다. 그 후, 적어도 일방향으로 연신한 후, 열처리를 하여, 결정 배향을 완료시킬 수 있다.
- [0140] 여기에서, 결정 배향이 완료되기 전의 폴리에스테르 필름이란, 미연신 필름, 미연신 필름을 세로 방향(이하, 필름 연속 제막 방향, 길이 방향, MD 방향이라고 칭하는 경우가 있다) 또는 가로 방향(이하, 세로 방향과 직교하는 방향, 폭 방향, TD 방향이라고 칭하는 경우가 있다) 중 어느 한 쪽으로 배향시킨 1축 배향 필름, 더 나아가서는 세로 방향 및 가로 방향의 두 방향으로 저배율 연신 배향시킨 것(최종적으로 세로 방향 또 가로 방향으로 재연신하여 배향 결정화를 완료시키기 전의 2축 연신 필름) 등을 포함하는 것이다.
- [0141] 그중에서도, 미연신 필름 또는 일방향으로 배향시킨 1축 연신 필름에, 수계 도포액을 도포하고, 그대로 세로 연신 및/또는 가로 연신과 열 고정을 실시하는, 소위 인라인 코팅이 바람직하다. 도포 후의 연신 공정 또는 열 고정 처리에 의해 이형층을 건조시켜도 되고, 추가로 필요에 따라 건조 공정을 더해도 된다. 또, 촉매를 이용해 조성물을 경화시켜, 경화상의 피막을 얻는 경우에는, 연신 공정 또는 열 고정 처리에 의해 경화시킬 수 있지만, 추가로 필요에 따라 경화 공정을 더해도 된다.
- [0142] 수계 도포액을 폴리에스테르 필름에 도포할 때에는, 도포성을 향상시키기 위한 예비 처리로서 필름 표면에 코로나 표면 처리, 화염 처리, 플라즈마 처리 등의 물리 처리를 실시하거나, 또는 조성물과 함께 친수한 유화제를 젖음제로서 병용하는 것이나 계면활성제를 젖음제로서 추가 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0143] 도포 방법으로는, 공지의 임의의 도공법을 적용할 수 있다. 예를 들면 롤 코팅법, 그라비아 코팅법, 롤 브러쉬법, 스프레이 코팅법, 에어 나이프 코팅법, 함침법, 커튼 코팅법 등을 단독 또는 조합하여 이용할 수 있다.
- [0144] [이형 필름의 특성]
- [0145] 본 발명에 있어서, 후술하는 시험법에 있어서의, 이형층의 표면 자유 에너지가 10mN/m 이상 40mN/m 이하의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 12mN/m 이상 38mN/m 이하, 더욱 바람직하게는 14mN/m 이상 36mN/m 이하, 특히 바람직하게는 15mN/m 이상 35mN/m 이하의 범위이다. 이형층의 표면 자유 에너지가, 상한 이하이면, 부착력이 저감되어 중(重)박리화하기 어려워진다. 또 하한 이상이면, 이형층 표면에 도공되는 세라믹 시트나 수지 시트 등의 가공층의 씨싱(cissing)에 의한 결점이 생기기 어렵고, 핀홀 결점도 생기기 어려워진다.
- [0146] [용도]
- [0147] 본 발명에 있어서의 이형 필름은, 적층 세라믹 콘덴서 제조 시나 수지 시트 캐스트 시 등에 사용되는 공정용 필름으로서 이용할 수 있다. 특히 건조 후의 두께가 1 μ m 이하인 박막 수지 시트를 제작하더라도, 젖음성이 양호하기 때문에, 가공층의 핀홀은 저감하고, 예를 들면, 그린시트 제조용 이형 필름에 이용한 경우에, 박육(薄肉)의 적층 세라믹 콘덴서의 불량률을 저감시킬 수 있다.
- [0148] 실시예

[0149] 이하, 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 실시예에 있어서의 물성 등의 평가 방법은 이하와 같다.

[0150] (1) 이형층의 도포 균일성

[0151] 이형 필름을 A4판으로 잘라내고, 이형층면을 형광등, 할로겐 라이트를 이용하여 육안으로 관찰했을 때에 응집상 도포 결점의 개수(A4판 1장당 개수)를 비교하여, 이하의 기준에 의해 평가했다.

[0152] ◎: 도포 결점 없음

[0153] ○: 도포 결점이 1~2개

[0154] △: 도포 결점이 3~5개

[0155] ×: 도포 결점이 6개 이상

[0156] (2) 이형층의 표면 자유 에너지

[0157] 23℃, 50% RH의 조건하에서, 24시간 조습(調濕)한 샘플에 대해, 접촉각계(교와 가이덴 가가쿠(주) 제조 DMO-501)를 사용하여, 물을 적하하고 30초 정지(靜置)했을 때의 정적 접촉각을 측정했다. 마찬가지로 하여 에틸렌 글리콜, 요오드화 메틸렌의 정적 접촉각을 각각 측정하고, 하기의 각 액체의 표면장력 성분을 이용하여, 이형층의 표면장력 성분에 관한 하기의 연립 방정식을 세웠다(물, 에틸렌 글리콜, 요오드화 메틸렌의 각각의 측정값을 1, 2, 3으로 하고, γ_{LD} 는 액체의 분산력 성분, γ_{LP} 는 액체의 극성력 성분, γ_{LH} 는 액체의 수소 결합 성분, γ_L 는 액체에 있어서의 각 표면장력 성분의 합계치이고, 또 γ_{SD} 는 이형층의 분산력 성분, γ_{SP} 는 이형층의 극성력 성분, γ_{SH} 는 이형층의 수소 결합 성분을 나타낸다. 또 θ 는 접촉각을 나타낸다.).

[0158] $(\gamma_{SD} \cdot \gamma_{LD1})^{1/2} + (\gamma_{SP} \cdot \gamma_{LP1})^{1/2} + (\gamma_{SH} \cdot \gamma_{LH1})^{1/2} = \gamma_{L1}(1 + \cos \theta 1)/2$

[0159] $(\gamma_{SD} \cdot \gamma_{LD2})^{1/2} + (\gamma_{SP} \cdot \gamma_{LP2})^{1/2} + (\gamma_{SH} \cdot \gamma_{LH2})^{1/2} = \gamma_{L2}(1 + \cos \theta 2)/2$

[0160] $(\gamma_{SD} \cdot \gamma_{LD3})^{1/2} + (\gamma_{SP} \cdot \gamma_{LP3})^{1/2} + (\gamma_{SH} \cdot \gamma_{LH3})^{1/2} = \gamma_{L3}(1 + \cos \theta 3)/2$

[0161] 또한, 물, 에틸렌 글리콜, 요오드화 메틸렌의 γ_{LD} , γ_{LP} , γ_{LH} , γ_L 는 표 1과 같다.

[0162] [표 1]

	분산력	극성력	수소 결합	합계
	γ_{LD}	γ_{LP}	γ_{LH}	γ_L
물	29.1	1.3	42.4	72.8
에틸렌 글리콜	30.1	0.0	17.6	47.7
요오드화 메틸렌	46.8	4.0	0.0	50.8

[0163]

[0164] 다음으로, 상기에서 구해진 γ_{SD} , γ_{SP} 및 γ_{SH} 의 수치로부터, 하기의 식을 이용하여 이형층 표면의 표면 자유 에너지 γ_S 를 산출했다.

[0165] $\gamma_S = \gamma_{SD} + \gamma_{SP} + \gamma_{SH}$

[0166] (3) 이로전율

[0167] 평균 입자 지름(D_{50}) 0.3 μ m의 다각 알루미늄 입자(BUEHLER사 제조, 마이크로 폴리시 알루미늄)를 물에 분산시켜, 슬러리의 총 질량에 대해 다각 알루미늄 입자를 1 질량% 포함하는 슬러리를 조제했다. 마이크로·슬러리 체트·이로전(MSE) 시험기(가부시킴가이샤 펠메소 제조, 장치명 MSE-A)를 이용하여, 이형 필름을 샘플대에 고정했다. 상기 슬러리를 분사하기 위한 노즐의 투사 거리를 4mm로 설정했다.

[0168] 입자를 투사(분사)하는 노즐 지름을 0.3mm Φ 로 하여, 이형층 표면에 입자를 충돌시켜, 이형층을 절삭했다. 이때의 분사 강도는, 사전에 마찬가지로의 실험 조건에서 폴리메틸메타크릴레이트 수지(쿠라레스사 제조, 파라글래스 P, 시트 두께 2mm)를 절삭하여, 슬러리의 분사량에 대한 깎였던 변위(즉, 슬러리 1g을 분사했을 때에 절삭되는 깊이)로부터 표준 투사력을 구하여, 그 값에 의거하여 결정했다. 평균 입자 지름(D_{50}) 0.3 μ m의 다각 알루미늄 입자를 이용한 본 실시예에서는, 폴리메틸메타크릴레이트 수지에 대해 0.019 μ m/g 깎였을 때의 투사력을 표준 투사력으로 했다. 그 표준 투사력으로 이형층의 이로전 깊이를 측정했다. 상기의 시험기에서는, 투사 에어 압력

에 의해 투사력이 조정되기 때문에, 투사력이 정해지면, 투사 에어 압력과 투사 에어량도 결정된다.

[0169] 이로전 깊이는, 측정식 표면 형상 계측기(가부시키가이샤 고사카 겐큐쇼 제조, 형식 PU-EU1, 측정자 선단 R: 0.5 μ m, 하중: 50 μ N, 계측 배율: 50,000, 측정(測長): 4mm, 계측 속도: 0.1mm/s)로 측정했다. 보다 상세한 것은, 우선, 계측장 중에서 마모되어 있지 않은 양단 기준 에리어 A, B를 이용하여 기울기 보정을 실시했다. 다음으로, 기준이 되는 회귀 직선으로부터 마모 흔적 중심부 C(50 μ m 폭의 평균치)까지의 단차를 측정했다. 다음으로, 0g 투사(미처리면)에서의 단차 데이터와, 각 투사량에서의 단차 데이터와의 차분을 취하여, 이로전 깊이를 취득했다. 취득한 투사량-이로전 깊이의 각 데이터에서, 슬러리 투사량이 0g~25g 사이에 있어서의 이로전 깊이의 변화로부터, 이로전율(μ m/g)을 특정했다.

[0170] (4) 하프 컷성 평가

[0171] 티탄산 바륨(BaTiO₃, 교우리츠 머티리얼 제조)100 질량부, 폴리비닐부티랄(세키스이 가가쿠 제조) 7 질량부, 디옥틸프탈레이트 3 질량부, 분산제(DISPERBYK-103, 빅쿠케미 제조) 3 질량부를 톨루엔:에탄올=1:1(체적 비율)의 혼합 용매에 첨가하고, 볼 밀로 분산시켜, 슬러리를 조제했다.

[0172] 이 슬러리를 이형 필름의 이형층 상에 건조 후 두께가 2 μ m가 되도록 균일 도공한 후, 건조시켜 세라믹 그린시트를 형성했다. 세라믹 시트가 형성된 이형 필름을 로터리 다이 커터(R.D.C(FB)-A4, 츠카타니하모노 세이사쿠쇼사 제조)를 이용하여, 세라믹 그린시트면측으로부터 16mm×32mm평방(角), 이형층 표면으로부터의 깊이 약 3 μ m 정도가 되도록 하프 컷했다. 로터리 다이 커터의 칼날은 양칼날 50°, 칼날 심도(深度) 0.3mm, 칼날 높이 0.6mm의 것을 사용하여, 하프 컷의 깊이 조정에는 적당한 두께의 폴리에스테르 필름을 로터리 다이 커터의 칼날과 세라믹 그린시트 사이 및 이형 필름과 앤빌롤 사이에 끼움으로써 행하였다. 컷부의 절단 상태를 광학 현미경으로 관찰(배율 약 10배)하여, 하기와 같이 평가했다. 또한, 도 1~도 3에, 하프 컷성 평가가 「○」~「×」인 경우의 각 예에 상당하는 경우의 사진을 나타낸다.

[0173] ○: 컷부에 세라믹 그린시트의 잔존이 보이지 않는다.

[0174] △: 컷부에 극미량의 세라믹 그린시트의 잔존이 보인다.

[0175] ×: 컷부에 다량의 세라믹 그린시트의 잔존이 보인다.

[0176] (5) 리사이클성 평가

[0177] 리사이클성은, 필름 중의 함유하는 이물의 사이즈와 개수를 만능 투영기에서, 투하 조사로 20배로 확대하여, 50 μ m 이상의 최대 지름을 갖는 이물의 개수를 카운트했다. 측정 면적은 0.05m²로 했다.

[0178] ◎: 이물 개수 10개/0.05m² 미만, 사용상 문제가 되지 않는다.

[0179] ○: 이물 개수 10개/0.05m² 이상 내지 30개/0.05m² 미만, 약간, 평탄성에 영향이 있지만, 사용상 문제가 되지 않는다.

[0180] △: 이물 개수 30개/0.05m² 이상 내지 100개/0.05m² 미만, 용도를 한정하여 사용 가능하다.

[0181] ×: 이물 개수 100개/0.05m² 이상, 캐스트면의 변형이 크게 눈에 띄며, 사용할 수 없다.

[0182] (6) 수 평균 분자량

[0183] 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)를 측정하고, 폴리스티렌 환산치로서 산출했다.

[0184] (7) 이형층의 두께

[0185] 이형 필름을 삼각형의 소편으로 잘라낸 후, 코팅에 의해, 두께 2nm의 Pt(백금)층을 이형층 표면에 형성했다. 얻어진 샘플을 다축 포매(包埋) 캡슐에 고정하고, 에폭시 수지를 이용하여 포매 처리하고, 마이크로톰 ULTRACUT-S를 이용해, 필름의 면 방향에 수직인 방향으로 슬라이스하여, 두께 50nm의 초박 샘플을 얻었다. 이어서, 얻어진 초박 샘플을 그리드로 재대(載臺)하고, 2% 오스뮴산에 의해, 60℃, 2시간의 조건에서 증기 염색했다. 증기 염색 후의 초박 샘플을 이용하고, 투과 전자현미경 LEM-2000에 의해, 가속 전압 100kV의 조건에서 필름 단면을 관찰하여, 이형층의 두께를 측정했다. 측정은, 임의의 10점에 대해 실시하고, 그들의 평균치를 이형층의 두께(단위: nm)로 했다.

[0186] [실시예 1]

[0187] 평균 입자 지름이 0.6 μ m인 탄산칼슘의 입자를 0.25 질량% 포함하는 폴리에틸렌 테레프탈레이트([η]=

0.64dl/g, Tg=78℃)를 압출기에서 용융시켜, 여과 정밀도 10 μ m의 필터를 통과시키고, 다이로부터 압출하고, 상법(常法)에 의해 냉각 드럼에서 냉각하여 미연신 필름으로 했다. 이어서 세로 방향으로 80℃에서 3.3배로 연신한 후, 제품 두께로 표 2에 나타내는 이형층 두께가 되도록, 제조예 1에서 얻어진 수계 도포액(수성 코팅 조성물)을 롤 코터로 균일하게 도포했다. 또한, 이용한 수계 도포액은 조제 후, 24시간 이내의 것을 이용했다.

[0188] 이어서, 도포 후의 필름을 105℃에서 건조하고, 150℃에서 가로 방향으로 4.7배로 연신하고, 추가로 235℃에서 약 10초간 열 고정하여, 수계 도포액을 반응 및 고화시켜 이루어지는 이형층을 갖는 이형 필름(두께 25 μ m)을 얻고, 그 평가를 실시했다. 그 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

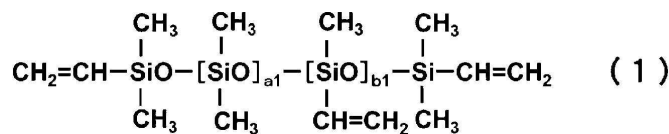
[0189] 또한, 제품 물을 채취할 때에 제품이 되지 않은 이형 필름 부분이나 결점 등으로 제품이 되지 않은 이형 필름을 각 실시예, 비교예마다 필름편(片) 긴 지름이 약 5mm 이하가 될 때까지 분쇄하고, 용융하여, 재생한 원료를 40 질량% 사용했다.

[0190] <제조예 1>

[0191] (샘플 1A)

[0192] 용기 내 전체를 교반할 수 있는 유화 장치(가부시키가이샤 엔·피·라보 제조, 장치명 「울트라플래너터리 믹서」)를 이용하여, 식 (1)의 a1이 100 몰%, b1이 0 몰%이고, 수 평균 분자량이 9000인 실리콘 오일을 95 질량%, 및 계면활성제로서 폴리옥시에틸렌 트리데실 에테르(가부시키가이샤 ADEKA 제조, 상품명 「아테카톨TN-100」) 5 질량%로 이루어지는 원료를 물 매체 중에서 기계적으로 유화시켜, 고형분 40 질량%의 샘플 1A의 수계 유화액을 얻었다. 또, 유화 시의 교반 속도와 교반 시간의 조정에 의해 에멀전 입경을 평균 입경 210nm로 조정했다.

[0193] [화학식 5]

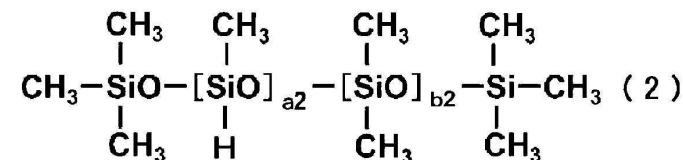


[0194]

[0195] (샘플 2A)

[0196] 용기 내 전체를 교반할 수 있는 유화 장치(가부시키가이샤 엔·피·라보 제조, 장치명 「울트라플래너터리 믹서」)를 이용하여, 식 (2)의 a2가 50 몰%, b2가 50 몰%이고, 수 평균 분자량이 4000인 실리콘 오일 94 질량%, 및 계면활성제로서 폴리옥시에틸렌 트리데실 에테르(라이언·스페셜티·케미컬즈 가부시키가이샤 제조, 상품명 「레오콜 TD-90」) 6 질량%로 이루어지는 원료를 물 매체 중에서 기계적으로 유화시켜, 고형분 40 질량%의 샘플 2의 수분산체를 얻었다. 또, 유화 시의 교반 속도와 교반 시간의 조정에 의해 에멀전 입경을 평균 입경 170nm로 조정했다.

[0197] [화학식 6]



[0198]

[0199] (수계 도포액)

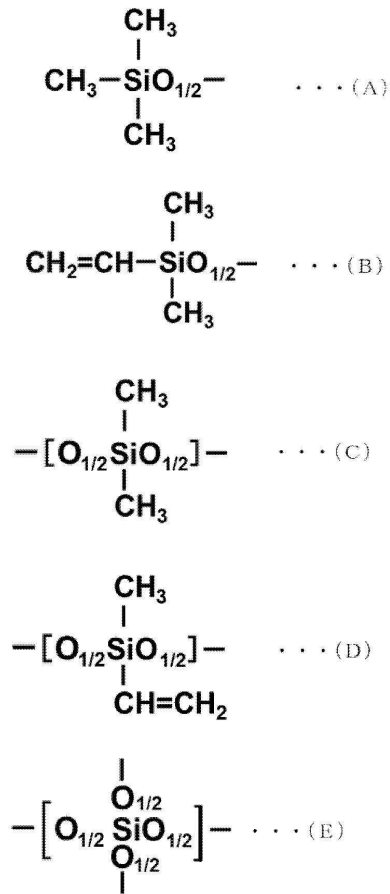
[0200] 수계 도포액으로서, 샘플 1A와 샘플 2A의 실리콘의 고형분 질량이 표 2에 나타내는 배합량이 되도록 조제하고, 그 외 성분으로는 이하에 나타내는 바와 같이 했다. 실리콘의 합계 질량에 대해, 하기의 커플링제를 5 질량%, 샘플 1A와 샘플 2A의 고형분 합계 질량에 대해 50ppm의 하기의 백금계 촉매, 그리고 도포액 질량에 대해 100ppm의 하기의 가교 반응 억제제를 혼합하고, 목표의 이형층 두께가 되도록 도포액의 고형분 농도를 물로 희석하여, 도포액을 조제했다.

[0201] · 커플링제: 3-글리시독시프로필트리에톡시실란(JNC 가부시키가이샤 제조, 상품명 「사이라에스 S510」)

[0202] · 백금계 촉매: 백금계 촉매 에멀전(바커사 제조, 상품명 「CATALYST EM440」)

- [0203] · 가교 반응 억제제: 1-에틴일시클로헥산을(Alfa Lancaster사 제조)
- [0204] [실시에 2]
- [0205] 실시예 1에 있어서, 샘플 1A 대신에, 제조예 2에서 제조한 샘플 1B를 이용하여 수계 도포액을 조제한 것 이외에는, 실시예 1과 완전히 동일한 조건으로 이형 필름을 제작하여, 전술의 평가를 행하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0206] <제조예 2>(샘플 1B)
- [0207] 용기 내 전체를 교반할 수 있는 유화 장치(가부시킴이샤 엔·피·라보 제조, 장치명 「울트라플래너터리 믹서」)를 이용하여, 식 (1)의 a1이 100 몰%, b1이 0 몰%이고, 수 평균 분자량이 5000인 실리콘 오일을 95 질량%, 및 계면활성제로서 폴리옥시에틸렌 트리데실 에테르(가부시킴이샤 ADEKA 제조, 상품명 「아테카톨TN-100」) 5 질량%로 이루어지는 원료를 물 매체 중에서 기계적으로 유화시켜, 고형분 40 질량%의 샘플 1B의 수계 유화액을 얻었다. 또, 유화 시의 교반 속도와 교반 시간의 조정에 의해 에멀전 입경을 평균 입경 190nm로 조정했다.
- [0208] [실시에 3]
- [0209] 실시예 1에 있어서, 샘플 1A 대신에, 제조예 3에서 제조한 샘플 1C를 이용하여 수계 도포액을 조제한 것 이외에는, 실시예 1과 완전히 동일한 조건으로 이형 필름을 제작하여, 전술의 평가를 행하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0210] <제조예 3>(샘플 1C)
- [0211] 용기 내 전체를 교반할 수 있는 유화 장치(가부시킴이샤 엔·피·라보 제조, 장치명 「울트라플래너터리 믹서」)를 이용하여, 식 (1)의 a1이 96 몰%, b1이 4 몰%이고, 수 평균 분자량이 7000인 실리콘 오일을 95 질량%, 및 계면활성제로서 폴리옥시에틸렌 트리데실 에테르(가부시킴이샤 ADEKA 제조, 상품명 「아테카톨TN-100」) 5 질량%로 이루어지는 원료를 물 매체 중에서 기계적으로 유화시켜, 고형분 40 질량%의 샘플 1C의 수계 유화액을 얻었다. 또, 유화 시의 교반 속도와 교반 시간의 조정에 의해 에멀전 입경을 평균 입경 200nm로 조정했다.
- [0212] [실시에 4]
- [0213] 실시예 1에 있어서, 샘플 1A 대신에, 제조예 4에서 제조한 샘플 1D를 이용하여 수계 도포액을 조제한 것 이외에는, 실시예 1과 완전히 동일한 조건으로 이형 필름을 제작하여, 전술의 평가를 행하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0214] <제조예 4>(샘플 1D)
- [0215] 용기 내 전체를 교반할 수 있는 유화 장치(가부시킴이샤 엔·피·라보 제조, 장치명 「울트라플래너터리 믹서」)를 이용하여, 식 (A)가 2 몰%, 식 (B)가 4 몰%, 식 (C)가 90 몰%, 식 (D)가 2 몰%, 식 (E)가 2 몰%로 나타내어지고, 수 평균 분자량이 8000인 실리콘 오일을 95 질량%, 및 계면활성제로서 폴리옥시에틸렌 트리데실 에테르(가부시킴이샤 ADEKA 제조, 상품명 「아테카톨TN-100」) 5 질량%로 이루어지는 원료를 물 매체 중에서 기계적으로 유화시켜, 고형분 45 질량%의 샘플 1D의 수계 유화액을 얻었다. 또, 유화 시의 교반 속도와 교반 시간의 조정에 의해 에멀전 입경을 평균 입경 200nm로 조정했다.

[0216] [화학식 7]



[0217]

[0218] [실시예 5]

[0219] 실시예 4에 있어서, 수계 도포액을 조제할 때에, 표 2에 나타내는 바와 같이, 샘플 1D와 샘플 2A의 함유량을 바꾼 것 이외에는, 실시예 4와 완전히 동일한 조건으로 이형 필름을 제작하여, 전술의 평가를 행하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

[0220] [비교예 1~2]

[0221] 실시예 4~5에 있어서, 제조예 4에서 얻어진 수계 도포액 대신에, 제조예 5에서 얻어진 수계 도포액을 이용한 것 이외에는, 실시예 4~5와 완전히 동일한 조건으로 이형 필름을 제작하여, 전술의 평가를 행하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

[0222] <제조예 5>

[0223] (샘플 1E)

[0224] 용기 내 전체를 교반할 수 있는 유화 장치(가부시키가이샤 엔·피·라보 제조, 장치명 「울트라플래너터리 믹서」)를 이용하여, 식 (1)의 a1이 97 몰%, b1이 3 몰%이고, 수 평균 분자량이 30000인 실리콘 오일을 96 질량%, 및 계면활성제로서 폴리옥시에틸렌 트리데실 에테르(라이온·스페셜티·케미컬즈 가부시키가이샤 제조, 상품명 「레오콜 TD-90」) 4 질량%로 이루어지는 원료를 물 매체 중에서 기계적으로 유화시켜, 고형분 50 질량%의 샘플 1E의 수계 유화액을 얻었다. 또, 유화 시의 교반 속도와 교반 시간의 조정에 의해 에멀전 입경을 평균 입경 200nm로 조정했다.

[0225] (샘플 2B)

[0226] 용기 내 전체를 교반할 수 있는 유화 장치(가부시키가이샤 엔·피·라보 제조, 장치명 「울트라플래너터리 믹서」)를 이용하여, 식 (2)의 a3이 50 몰%, b3이 50 몰%이고, 수 평균 분자량이 8000인 실리콘 오일 94 질량%, 및 계면활성제로서 폴리옥시에틸렌 트리데실 에테르(라이온·스페셜티·케미컬즈 가부시키가이샤 제조, 상품명 「레오콜 TD-90」) 6 질량%로 이루어지는 원료를 물 매체 중에서 기계적으로 유화시켜, 고형분 50 질량%의 샘플

플 2의 수분산체를 얻었다. 또, 유화 시의 교반 속도와 교반 시간의 조정에 의해 에멀전 입경을 평균 입경 180nm로 조정했다.

[0227] (수계 도포액)

[0228] 수계 도포액으로서, 샘플 1E와 샘플 2B의 실리콘의 고형분 질량이 표 2에 나타내는 배합량이 되도록 조제한 것 이외에는, 제조에 1과 동일한 조건으로 수계 도포액을 조제했다.

[0229] [표 2]

항목	단위	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1	비교예 2	
이형중	샘플 1 A	질량 %	90						
	샘플 1 B		90						
	샘플 1 C			90					
	샘플 1 D				95	90			
	샘플 1 E						95	90	
	샘플 2 A		10	10	10	5	10		
	샘플 2 B							5	10
	두께		μm	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
평가	도포 균일성		◎	◎	◎	◎	◎	△	
	표면 자유 에너지	mN/m	16	17	16	18	18	16	
	이로전율	μm/g	0.003	0.004	0.004	0.003	0.004	0.001	
	하프 커트성 평가		○	○	○	○	○	△	
	리사이클성		◎	◎	◎	◎	◎	○	
	총합 평가		◎	◎	◎	◎	◎	△	

[0230]

[0231] 표 2에 나타내는 바와 같이, 실시예 1~5에서는, 이로전율이 0.003μm/g 이상이기 때문에, 하프 커트성 평가가 양호해지고, 하프 커트 후에 시트상 성형물을 박리할 때에, 하프 커트부에서의 부착에 의한 문제가 생기기 어려워진다. 이것에 대해, 비교예 1, 2에서는, 이로전율이 0.003μm/g보다도 작은 값이 되어 있으며, 표면 자유 에너지가 낮음에도 불구하고, 하프 커트성 평가가 저하되어 있고, 하프 커트 후에 시트상 성형물을 박리할 때에, 하프 커트부에서의 부착에 의한 문제가 생기기 쉬워진다.

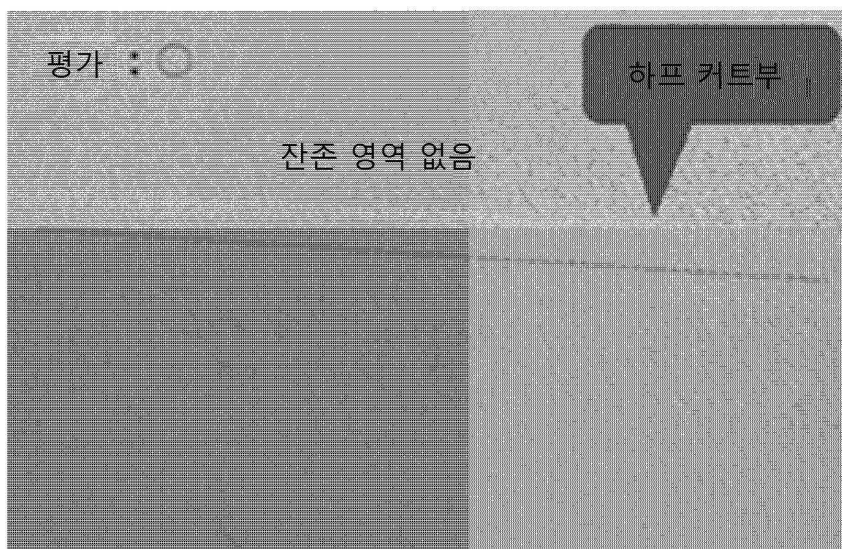
[0232] 또한, 실시예 1~5에서는, 표면 자유 에너지가 적당한 값이며, 도포 균일성과 리사이클성도 양호했다.

[0233] **산업상 이용가능성**

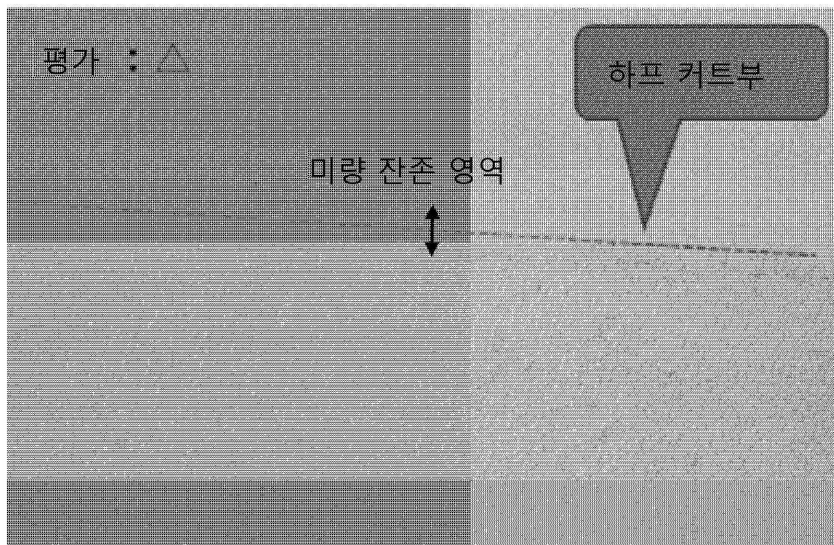
[0234] 본 발명의 이형 필름은, 하프 커트 후에 시트상 성형물을 박리할 때에, 하프 커트부에서의 부착에 의한 문제가 생기기 어렵기 때문에, 각종 공정재로서 사용하기 쉽고, 리사이클성도 있어, 산업상의 이용 가치는 극히 높다.

도면

도면1



도면2



도면3

