(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
2019年3月7日(07.03.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/044873 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01) *B32B 27/32* (2006.01)
B32B 7/06 (2006.01) *C08J 7/04* (2006.01)
B32B 27/26 (2006.01) *C09J 7/40* (2018.01)
B32B 27/30 (2006.01) *C09J 133/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/031875

(22) 国際出願日： 2018年8月29日(29.08.2018)

(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 2017-164904 2017年8月30日(30.08.2017) 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５０番地 Hyogo (JP).

(72) 発明者: 森本 亮平 (**MORIMOTO Ryohei**); 〒6110021 京都府宇治市宇治小桜２３番地 ユニチカ株式会社中央研究所内 Kyoto (JP). 奥村 暢康 (**OKUMURA Nobuyasu**); 〒6110021 京都府宇治市宇治小桜２３番地 ユニチカ株式会社中央研究所内 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 大阪府大阪市西区靭本町１丁目１１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,

(54) **Title:** MOLD RELEASE SHEET

(54) 発明の名称： 離型シート

(57) **Abstract:** A mold release sheet which is obtained by arranging a resin layer on a substrate, and which is characterized in that: the resin layer contains one or more polymers, each of which contains an olefin component and an unsaturated carboxylic acid component as copolymerization components; the olefin component contains an α-olefin component and an ethylene component; the mass ratio of the α-olefin component to the ethylene component in the resin layer, namely (α-olefin component)/(ethylene component) is from 10/90 to 60/40; the coefficient of kinetic friction between the resin layer surface and the substrate surface is 0.50 or less in cases where the surfaces are superposed on each other; and a sample which is obtained by bonding an acrylic adhesive layer of a resin tape to the resin layer surface of this mold release sheet has a peel strength between the adhesive layer and the resin layer of 0.5 N/cm or less as measured at 25 ° C, at a peeling angle of 180° and at a peeling rate of 300 mm/minute.

(57) 要約：基材上に樹脂層を設けてなる離型シートであって、樹脂層が、オレフィン成分と不飽和カルボン酸成分とを共重合成分として含有する１種以上の重合体を含有し、オレフィン成分が、α－オレフィン成分とエチレン成分とを含有し、α－オレフィン成分とエチレン成分との質量比（α－オレフィン成分／エチレン成分）が、樹脂層において、１０／９０～６０／４０であり、樹脂層面と基材面とを重ね合わせた際の動摩擦係数が０．５０以下であり、アクリル系粘着剤層を有する樹脂テープの前記粘着剤層を離型シートの樹脂層表面に貼り付けることで得られた試料を、２５℃にて、剥離角度１８０度、剥離速度３００ｍｍ／分の条件で測定したときの粘着剤層と樹脂層との剥離強度が０．５Ｎ／ｃｍ以下であることを特徴とする離型シート。

WO 2019/044873 A1

［続葉有］

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)）

明　細　書

発明の名称 ： 離型シート

技術分野

[0001] 本発明は、離型シートに関するものである。

背景技術

[0002] 離型シートは、半導体装置、精密機器などの電子部品の製造工程をはじめ、様々な用途において使用されている粘着シートの粘着剤層表面を保護するために、粘着シートの粘着剤層と貼り合わされて用いられている。

離型シートを構成する基材の表面には、粘着シートから剥がれやすくするために、離型剤を含有する樹脂層が設けられている。離型シート用の離型剤として、シリコーン系離型剤が最も多く使用されている。しかしながら、シリコーン系離型剤を用いた場合、シリコーン系離型剤の中に含まれる低分子量のシリコーン化合物が、粘着シートの粘着剤層表面に移行して、残存することがあった。粘着シートの粘着剤層表面に残存するシリコーン化合物は、粘着剤の粘着力の低下を起すだけでなく、徐々に気化して、たとえば、粘着シートが用いられた電子部品の表面に堆積することにより、その性能に悪影響を与えることが指摘されていた。

[0003] 離型シート用の非シリコーン系離型剤として、特許文献１にはポリプロピレン系酸変性ポリオレフィンを用いることが提案され、特許文献２にはポリエチレン系酸変性ポリオレフィンを用いることが提案され、特許文献３、４には、酸変性α－オレフィン／エチレン共重合体を用いることが提案されている。

特許文献１、２の離型シートは、粘着シートに対して良好な離型性を示す。しかしながら、これらの離型シートは、耐熱性が低いため、粘着シートと貼り合わせた状態で、高温で保存した場合に、粘着シートと強く接着してしまい、ハンドリング性が低下することがあり、また、離型剤成分が粘着シートへ移行し、剥離した粘着シートは接着性が低下することがあった。特に、

粘着剤を塗布した後の乾燥時や、粘着シートの転写時などにおいて、熱がかかると、離型シートは離型性が変化しやすく、ハンドリング上好ましくないものであった。

特許文献３、４の離型シートは、粘着シートとの離型性に優れ、耐熱性にも優れ、特許文献１、２の離型シートにおける問題を解決したものである。しかしながら、特許文献３の離型シートは、実質的に有機溶剤溶液を塗布して離型層を形成するものであり、製造において作業環境に問題があった。また、特許文献３、４の離型シートは、樹脂層の動摩擦係数が大きく、ロール・ツー・ロールでの連続製造工程において、コア芯に巻いて、ロール状の積層体を作製する際に、離型シートにしわ、折れ、凹凸等が生じ、その結果、離型シートの収率が低下することとなり、経済性の低下を招く結果となっている。このことから、離型性に優れるだけでなく、動摩擦係数を低減した離型シートが望まれていた。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第２０１４／１０９３４１号

特許文献2：国際公開第２０１４／１０９３４０号

特許文献3：国際公開第２０１５／０６４５９９号

特許文献4：特開２０１６－２０３５７０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の課題は、これらの問題に鑑み、粘着材料との離型性に優れ、耐熱性にも優れ、動摩擦係数が低い樹脂層が設けられ、ロール・ツー・ロールでの連続生産にも適した離型シートを提供することであり、また、樹脂層を水系の塗布液により形成する方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の組成

を有する樹脂層を基材に形成することによって、上記課題が解決できることを見出し、本発明に到達した。

すなわち本発明の要旨は、次のとおりである。

[0007] （１）基材上に樹脂層を設けてなる離型シートであって、

樹脂層が、オレフィン成分と不飽和カルボン酸成分とを共重合成分として含有する１種以上の重合体を含有し、

オレフィン成分が、α－オレフィン成分とエチレン成分とを含有し、

α－オレフィン成分とエチレン成分との質量比（α－オレフィン成分／エチレン成分）が、樹脂層において、１０／９０～６０／４０であり、

樹脂層面と基材面とを重ね合わせた際の動摩擦係数が０．５０以下であり、

アクリル系粘着剤層を有する樹脂テープの前記粘着剤層を離型シートの樹脂層表面に貼り付けることで得られた試料を、２５℃にて、剥離角度１８０度、剥離速度３００ｍｍ／分の条件で測定したときの粘着剤層と樹脂層との剥離強度が０．５Ｎ／ｃｍ以下であることを特徴とする離型シート。

（２）重合体が、（メタ）アクリル酸エステル成分を共重合成分として含有することを特徴とする（１）に記載の離型シート。

（３）樹脂層における（メタ）アクリル酸エステル成分の含有量が０．１～１５質量％であることを特徴とする（２）に記載の離型シート。

（４）樹脂層における不飽和カルボン酸成分の含有量が０．１～１５質量％であることを特徴とする（１）～（３）のいずれかに記載の離型シート。

（５）樹脂層が、オキサゾリン化合物および／またはカルボジイミド化合物からなる架橋剤を含有し、樹脂層における架橋剤の含有量が、重合体１００質量部に対して、０．１～５０質量部であることを特徴とする（１）～（４）のいずれかに記載の離型シート。

（６）樹脂層が、ポリビニルアルコールを含有し、樹脂層におけるポリビニルアルコールの含有量が、重合体１００質量部に対して、０．１～１０００質量部であ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）ポリビニルアルコールのケン化度が、９９ｍｏｌ％以下であることを特徴とする（６）に記載の離型シート。

（８）上記（１）に記載の離型シートを製造するための方法であって、

酸変性α－オレフィン／エチレン共重合体からなる重合体（Ａ）と酸変性ポリエチレン樹脂からなる重合体（Ｂ）と水性媒体とを含む重合体含有液状物を基材上に塗布して樹脂層を形成することを特徴とする離型シートの製造方法。

（９）酸変性α－オレフィン／エチレン共重合体からなる重合体（Ａ）におけるα－オレフィン成分とエチレン成分の質量比（α－オレフィン成分／エチレン成分）が、４０／６０～８０／２０（ただし、４０／６０を除く）であることを特徴とする（８）に記載の離型シートの製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明の離型シートを用いることにより、粘着材料の粘着剤層表面を保護することができ、本発明の離型シートは、耐熱性に優れるため、粘着材料等と貼り付けた後、熱処理後の離型性に優れる。しかも、本発明の離型シートは、粘着材料と貼り付けて高温で保存した場合でも、樹脂層成分が粘着材料へ移行しがたく、剥離した粘着材料は残留接着率を高く保つことができる。さらに、本発明の離型シートは、樹脂層の動摩擦係数が小さく、コア芯に巻いて、ロール状の積層体を作製する際に、離型シートにしわ、折れ、凹凸等が生じにくく、離型シートの収率を向上させることができる。

本発明の離型シートは、水性塗剤を用いることにより、基材上に離型性を有する樹脂層を形成することができ、有機溶剤の使用による作業環境の問題を解消して製造することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の離型シートは、基材と、その上に設けられた樹脂層とから構成される。そして樹脂層は、オレフィン成分と不飽和カルボン酸成分とを共重合成分として含有する１種以上の重合体を含有する。

[0010] ＜重合体＞

本発明において、重合体を構成するオレフィン成分は、α－オレフィン成分とエチレン成分とを含有することが必要である。

α－オレフィン成分としては、例えば、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、４－メチル－１－ペンテン、１－ヘプテン、１－オクテン、１－ノネン、１－デセン、１－ウンデセン、１－ドデセン等が挙げられる。これらの中でも、経済性の観点や入手のしやすさの観点から、プロピレン、１－ブテンが好ましく、プロピレンがより好ましい。これらのα－オレフィン成分は重合体中に２種類以上含まれていてもよい。

[0011] 樹脂層における、α－オレフィン成分とエチレン成分との質量比（α－オレフィン成分／エチレン成分）は、１０／９０～６０／４０であることが必要であり、１５／８５～５０／５０であることが好ましく、２０／８０～４０／６０であることがより好ましい。

樹脂層における、α－オレフィン成分とエチレン成分との質量比が前記範囲であると、離型シートは、優れた離型性を有し、耐熱性にも優れている。α－オレフィン成分とエチレン成分との質量比が前記範囲外であると、離型シートは、離型性が低下し、耐熱性が劣る傾向にあるだけでなく、離型シートに貼り付けて高温で保持した後の粘着材料は、残留接着率が低下することがある。

[0012] 本発明において、重合体は、不飽和カルボン酸成分を共重合成分として含有することが必要である。

不飽和カルボン酸成分としては、例えば、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、後述する重合体の水性分散化において、重合体を安定的に分散するために、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。これらの不飽和カルボン酸成分は重合体中に２種類以上含まれていても

よい。不飽和カルボン酸成分は、重合体中に共重合されていればよく、その形態は限定されるものではなく、例えばランダム共重合、ブロック共重合、グラフト共重合等が挙げられる。

[0013] 重合体における不飽和カルボン酸成分の含有量は、０．５～２０質量％であることが好ましく、０．５～１５質量％であることがより好ましく、０．８～１０質量％であることがさらに好ましく、１．５～７質量％であることが特に好ましい。不飽和カルボン酸成分の含有量が、０．５質量％未満の場合、架橋剤との反応が不十分となり、樹脂層の耐熱性に劣ることがある。一方、２０質量％を超える場合、得られる離型シートは、耐ブロッキング性が低下し、また離型性が低下する傾向にある。

[0014] 後述する架橋剤やポリビニルアルコールなどを含有する樹脂層における不飽和カルボン酸成分の含有量は、０．１～１５質量％であることが好ましく、０．５～１０質量％であることがより好ましく、１～７質量％であることがさらに好ましく、１．５～５質量％であることが特に好ましい。不飽和カルボン酸成分の含有量が０．１質量％未満の場合、得られる樹脂層は、基材との密着性が劣る傾向にある。１５質量％を超える場合、得られる離型シートは、耐ブロッキング性が低下し、また離型性が低下する傾向にある。

[0015] 本発明において、重合体は、（メタ）アクリル酸エステル成分を共重合成分として含有することが好ましい。

（メタ）アクリル酸エステル成分としては、（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。なお、「（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。

[0016] 重合体における（メタ）アクリル酸エステル成分の含有量は、０．５～３０質量％であることが好ましく、１～２０質量％であることがより好ましく、１．５～１５質量％であることがさらに好ましく、２～１０質量％であることが特に好ましい。（メタ）アクリル酸エステル成分の含有量が、３０質量％を超える場合、得られる樹脂層は離型性が低下するだけでなく、重合体を含有する液状物は、液安定性が低下することがある。

[0017] 後述する架橋剤やポリビニルアルコールなどを含有する樹脂層における（メタ）アクリル酸エステル成分の含有量は、０．１～１５質量％であることが好ましく、０．５～１０質量％であることがより好ましく、１～７質量％であることがさらに好ましく、１．５～５質量％であることが特に好ましい。樹脂層における（メタ）アクリル酸エステル成分の含有量が、前記好ましい範囲外であると、動摩擦係数が大きくなる傾向がある。

[0018] 本発明において、樹脂層は、上記共重合成分を含有する重合体を含有するものであるが、前記以外の重合体を含有してもよい。

樹脂層が、２種類以上の重合体を含有する場合、各重合体がそれぞれ、上記の、α－オレフィン成分とエチレン成分との質量比、不飽和カルボン酸成分の含有量、（メタ）アクリル酸エステル成分の含有量を満足する必要はなく、重合体の総体や樹脂層において、α－オレフィン成分とエチレン成分との質量比、不飽和カルボン酸成分の含有量、（メタ）アクリル酸エステル成分の含有量を満足すればよく、樹脂層は、上記共重合成分を含有しない重合体を含有してもよい。

[0019] 重合体の種類は限定されないが、取扱いの容易さ、入手安定性などの観点から、ポリオレフィン樹脂であることが好ましい。ポリオレフィン樹脂の具体例として、低・中・高密度ポリエチレン等（分岐状又は直鎖状）のエチレン単独重合体、エチレン－プロピレン共重合体、エチレン－１－ブテン共重合体、エチレン－４－メチル－１－ペンテン共重合体、エチレン－１－ヘキセン共重合体、エチレン－１－オクテン共重合体、エチレン－ビニルアルコ

ール共重合体（エチレン－酢酸ビニル共重合体ケン化物を含む）、エチレン－（メタ）アクリル酸共重合体等のエチレン系樹脂；プロピレン単独重合体、プロピレン－エチレン共重合体、プロピレン－エチレン－１－ブテン共重合体等のプロピレン系樹脂；１－ブテン単独重合体、１－ブテン－エチレン共重合体、１－ブテン－プロピレン共重合体等の１－ブテン系樹脂；ノルボルネンの開環メタセシス重合体やノルボルネン誘導体－エチレン共重合体等のいわゆる環状ポリオレフィン系樹脂；エチレン－プロピレン－ブテン－無水マレイン酸共重合体、エチレン－（メタ）アクリル酸エステル－無水マレイン酸共重合体、エチレン－（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン－無水マレイン酸共重合体、プロピレン－無水マレイン酸共重合体、エチレン－プロピレン－無水マレイン酸共重合体、エチレン－ブテン－無水マレイン酸共重合体、プロピレン－ブテン－無水マレイン酸共重合体等の酸変性ポリオレフィン樹脂などが挙げられる。

[0020] ポリオレフィン樹脂の重合方法は限定されないが、具体的には、高圧法、スラリー法、溶液法、気相法などが挙げられる。重合触媒についても、チーグラー触媒やメタロセン触媒等、特に限定されるものではない。

[0021] 本発明において、樹脂層を構成する重合体は、数平均分子量が３，０００～１５，０００であることが好ましい。樹脂層は、上記範囲の数平均分子量の重合体を含むことで、離型性がより良好となることがある。

[0022] 本発明における樹脂層は、酸変性α－オレフィン／エチレン共重合体からなる重合体（Ａ）と、酸変性ポリエチレン樹脂からなる重合体（Ｂ）とから構成されることが好ましい。このように重合体を２種以上含むと、動摩擦係数の観点から好ましいだけでなく、樹脂層を厚くした場合においても、被着体表面が離型シートにより汚染されにくくなる。

[0023] ＜酸変性α－オレフィン／エチレン共重合体からなる重合体（Ａ）＞

酸変性α－オレフィン／エチレン共重合体からなる重合体（Ａ）は、α－オレフィン／エチレン共重合体が酸変性されたものであり、α－オレフィン／エチレン共重合体は、一種以上のα－オレフィン成分とエチレン成分とを

含有する。

α－オレフィンとしては、例えば、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、４－メチル－１－ペンテン、１－ヘプテン、１－オクテン、１－ノネン、１－デセン、１－ウンデセン、１－ドデセン等が挙げられる。これらの中でも、経済性の観点や入手のしやすさの観点から、プロピレン、１－ブテンが好ましい。

[0024] 重合体（Ａ）を構成するα－オレフィン／エチレン共重合体におけるα－オレフィン成分とエチレン成分の質量比（α－オレフィン／エチレン）は、４０／６０～８０／２０（ただし、４０／６０は除く）であることが好ましい。すなわち、α－オレフィンとエチレンの合計質量に対するα－オレフィンの質量は、４０質量％を超え、８０質量％以下であることが好ましく、５０質量％を超えることがより好ましく、５１質量％以上であることがさらに好ましく、７０質量％以下であることがより好ましく、６５質量％以下であることがさらに好ましい。

重合体（Ａ）を構成するα－オレフィン／エチレン共重合体におけるα－オレフィン成分とエチレン成分の質量比を前記範囲とすることで、重合体（Ａ）を含有する樹脂層を設けた離型シートは、被着体を貼り付けた状態で、高温下に長時間曝しても、被着体表面を汚染しにくいものとなる。

[0025] 重合体（Ａ）を構成するα－オレフィン／エチレン共重合体は、数平均分子量が５００～２５，０００であることが好ましく、７００～２０，０００であることがより好ましく、１，０００～１７，０００であることがさらに好ましい。数平均分子量が前記範囲であるα－オレフィン／エチレン共重合体を酸変性することで、重合体（Ａ）の数平均分子量を、後述する範囲に調整することができる。

[0026] 重合体（Ａ）を構成するα－オレフィン／エチレン共重合体は、メタロセン系触媒を使用して製造されることが好ましい。この方法により製造されたα－オレフィン／エチレン共重合体は、分子量分布が狭く、低分子量成分の量が少なく、共重合が均一となる。

[0027] 重合体（Ａ）を構成する酸変性成分の含有量は、０．５質量％以上であることが好ましく、０．５～２０質量％であることがより好ましく、０．５～１０質量％であることがさらに好ましく、１～１０質量％であることが特に好ましく、１．５～１０質量％であることが最も好ましい。重合体（Ａ）は、酸変性成分の含有量が０．５質量％未満の場合、後述する方法によって水性媒体に分散することが困難となることがあり、得られる樹脂層は、基材との密着性が不十分になったり、架橋剤との反応が不十分となり、耐熱性に劣ることがある。

[0028] α－オレフィン／エチレン共重合体の酸変性は、たとえば、α－オレフィン／エチレン共重合体に不飽和カルボン酸成分を導入することによっておこなうことができる。

α－オレフィン／エチレン共重合体に導入される不飽和カルボン酸成分の具体例としては、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α－オレフィン／エチレン共重合体への導入のし易さの点から、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸が好ましく、無水マレイン酸がより好ましい。これらの不飽和カルボン酸成分は重合体中に２種類以上含まれていてもよい。

不飽和カルボン酸成分は、α－オレフィン／エチレン共重合体中に共重合されていればよく、その形態は限定されるものではなく、例えばランダム共重合、ブロック共重合、グラフト共重合等が挙げられる。

[0029] 重合体（Ａ）の数平均分子量は、１，０００～３０，０００であることが好ましく、１，２００～２５，０００であることがより好ましく、１，５００～２０，０００であることがさらに好ましい。重合体（Ａ）は、数平均分子量が前記範囲であることで、均一で分散状態が良好な水性分散体を製造することができる。

[0030] 酸変性するためのα－オレフィン／エチレン共重合体として、市販のα－オレフィン／エチレン共重合体を用いることができる。市販のα－オレフィ

ン／エチレン共重合体として、三井化学社製ルーカントシリーズのＬＸ０２０、ＬＸ１００、ＬＸ２００、ＬＸ４００などが挙げられる。このような市販のα－オレフィン／エチレン共重合体を酸変性することにより、重合体（Ａ）を得ることができる。

また、重合体（Ａ）は、市販のものを用いてもよい。市販の重合体（Ａ）として、三井化学社製ルーカントシリーズのＡ－５５１５、Ａ－５２６０、Ａ－５３２０Ｈなどが挙げられる。

[0031] ＜酸変性ポリエチレン樹脂からなる重合体（Ｂ）＞

上記酸変性α－オレフィン／エチレン共重合体からなる重合体（Ａ）とともに、樹脂層を構成する酸変性ポリエチレン樹脂からなる重合体（Ｂ）は、ポリエチレン樹脂が酸変性されたものである。

[0032] 重合体（Ｂ）を構成するオレフィン成分は、エチレンであり、エチレン以外に、プロピレン、１－ブテン、イソブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、４－メチル－１－ペンテン等の炭素数２～６のオレフィンやこれらの混合物を含有することもできるが、オレフィン成分の合計質量に対する、エチレン以外のオレフィン成分の含有量は、２０質量％以下であることが好ましい。

[0033] 重合体（Ｂ）を構成する酸変性成分の含有量は、０．１質量％以上であることが好ましく、０．１～３０質量％であることがより好ましく、０．５～１５質量％であることがさらに好ましく、１～１０質量％であることが最も好ましい。重合体（Ｂ）は、酸変性成分の含有量が０．１質量％未満の場合、後述する方法によって水性媒体に分散することが困難となることがあり、得られる樹脂層は、基材との密着性に劣ることがある。

[0034] 重合体（Ｂ）の酸変性も、ポリエチレン樹脂に不飽和カルボン酸またはその無水物を導入することによっておこなうことができる。

ポリエチレン樹脂に導入される不飽和カルボン酸成分の具体例としては、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。中でもポリエチレン樹脂への導入のし易さの点から、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸が好ましく、無水マレイン酸がより好ましい。これらの不飽和カルボン酸成分は重合体中に２種類以上含まれていてもよい。

不飽和カルボン酸成分は、ポリエチレ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るものではなく、例えばランダム共重合、ブロック共重合、グラフト共重合等が挙げられる。

[0035] 本発明において、重合体（Ｂ）は、（メタ）アクリル酸エステル成分を共重合成分として含有することが好ましい。

（メタ）アクリル酸エステル成分としては、（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。

[0036] 重合体（Ｂ）における（メタ）アクリル酸エステル成分の含有量は、０．５～４０質量％であることが好ましく、１～３０質量％であることがより好ましく、１．５～２０質量％であることがさらに好ましく、２～１５質量％であることが特に好ましい。（メタ）アクリル酸エステル成分の含有量が、０．５質量％未満の場合、重合体（Ｂ）を含有する樹脂層は、粘着材料を貼り付けた状態で放置した場合に、剥離強度が経時的に増加する傾向がある。一方、４０質量％を超える場合、後述する方法によって重合体（Ｂ）の水性分散体を製造した際、分散体は、液安定性が低下することがある。

[0037] 重合体（Ｂ）としては、エチレン、アクリル酸メチルあるいはアクリル酸エチル、無水マレイン酸からなる三元共重合体が最も好ましい。

[0038] 重合体（Ｂ）は、分子量の目安となる１９０℃、２１６０ｇ荷重におけるメルトフローレートが、０．０１～５００ｇ／１０分、好ましくは０．１～３００ｇ／１０分、より好ましくは０．１～２５０ｇ／１０分、さらに好ましくは０．５～２００ｇ／１０分、最も好ましくは１～１００ｇ／１０分のものを用いることができる。重合体（Ｂ）のメルトフローレートが０．０１ｇ／１０分未満では、後述する方法によって重合体（Ｂ）を水性分散化することが困難になる。一方、重合体（Ｂ）のメルトフローレートが５００ｇ／１０分を超えると、重合体（Ｂ）を含有する樹脂層を設けた離型シートは、被着体を貼り付けた状態で、高温下に長時間曝した際、被着体表面を汚染しやすくなる。

[0039] 本発明における重合体（Ｂ）の合成法は特に限定されないが、例えば、重合体（Ｂ）を構成するモノマーをラジカル発生剤の存在下、高圧ラジカル共重合して得られる。また、不飽和カルボン酸はグラフト共重合されていてもよい。

[0040] ＜架橋剤＞

本発明において、離型シートの樹脂層は、架橋剤を含有することが好ましい。架橋剤を含有することにより、樹脂層の構成成分が架橋し、樹脂層の離型性、凝集力、耐水性などの各種性能を向上させることができる。架橋剤としては、重合体を構成する不飽和カルボン酸成分と反応する官能基を、分子内に複数個有する化合物が用いられ、オキサゾリン化合物、カルボジイミド化合物、エポキシ化合物、イソシアネート化合物等が挙げられる。反応性の観点から、オキサゾリン化合物、カルボジイミド化合物から選ばれる少なくとも一つの架橋剤であることが好ましい。

[0041] オキサゾリン化合物は、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。例えば、２，２′－ビス（２－オキサゾリン）、２，２′－エチレン－ビス（４，４′－ジメチル－２－オキサゾリン）、２，２′－ｐ－フェニレン－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。

オキサゾリン基含有ポリマーは、２－ビニル－２－オキサゾリン、２－ビニル－４－メチル－２－オキサゾリン、２－イソプロペニル－２－オキサゾリン等の付加重合性オキサゾリンを重合させることにより得られる。必要に応じて他の単量体が共重合されていてもよい。オキサゾリン基含有ポリマーの重合方法は、特に限定されず、公知の種々の重合方法を採用することができる。

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、具体的には、水溶性タイプの「ＷＳ－５００」、「ＷＳ－７００」、固形タイプの「ＲＰＳ－１００５」などが挙げられる。

[0042] カルボジイミド化合物は、分子中に少なくとも２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。例えば、ｐ－フェニレン－ビス（２，６－キシリルカルボジイミド）、テトラメチレン－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。

ポリカルボジイミドの製法は、特に限定されるものではない。ポリカルボジイミドは、例えば、イソシアネート化合物の脱二酸化炭素を伴う縮合反応により製造することができる。イソシアネート化合物も限定されるものではなく、脂肪族イソシアネート、脂環族イソシアネート、芳香族イソシアネートのいずれであってもよい。イソシアネート化合物は、必要に応じて多官能液状ゴムやポリアルキレンジオールなどが共重合されていてもよい。

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、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である「Ｅ－０２」、「Ｅ－０３Ａ」、「Ｅ－０４」、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」などが挙げられる。

[0043] オキサゾリン化合物および／またはカルボジイミド化合物からなる架橋剤の、樹脂層における含有量は、重合体１００質量部に対して、０．１～５０質量部であることが好ましく、０．５～４０質量部であることがより好ましく、１～３０質量部であることがさらに好ましく、２～２０質量部であることが特に好ましい。架橋剤の含有量が、重合体１００質量部に対して０．１質量部未満では、添加効果が乏しく、得られる樹脂層は、経時的に離型性が低下したり、十分な耐熱性が得られない場合があり、含有量が重合体１００質量部に対して５０質量部を超えると、樹脂層の柔軟性が損なわれ、剥離強度が増大する場合がある。なお、架橋剤は、オキサゾリン化合物とカルボジイミド化合物とを同時に用いることもでき、同時に用いた場合、架橋剤の合計量が上記の架橋剤の含有量の範囲を満たしていればよい。

[0044] エポキシ化合物は、特に限定されるものではなく、例えば、ビスフェノールＡジグリシジルエーテル、変性ビスフェノールＡジグリシジルエーテル、ノボラックグリシジルエーテル、グリセリンポリグリシジルエーテル、ポリグリセリンポリグリシジルエーテルなどを含有するエポキシ化合物を用いることができる。

エポキシ化合物の市販品としては、ナガセケムテック社製のデナコールシリーズ（ＥＭ－１５０、ＥＭ－１０１など）、アデカ社製のアデカレジンＥＭ－０５１７、ＥＭ－０５２６、ＥＭ－１１－５０Ｂ、ＥＭ－０５１Ｒ、阪本薬品工業社製のＳＲ－ＧＳＧ、ＳＲ－４ＧＳＬなどが挙げられる。

[0045] イソシアネート化合物は、分子中に少なくとも２つ以上のイソシアネート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。例えば、２，４－トリレンジイソシアネート、２，６－トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン２，４′－または４，４′－ジイソシアネート、ポリメチレンポ

リフェニルジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、１，４－ジイソシアナトブタン、ヘキサメチレンジイソシアネート、１，５－ジイソシアナト－２，２－ジメチルペンタン、２，２，４－または２，４，４－トリメチル－１，６－ジイソシアナトヘキサン、１，１０－ジイソシアナトデカン、１，３－または１，４－ジイソシアナトシクロヘキサン、１－イソシアナト－３，３，５－トリメチル－５－イソシアナトメチル－シクロヘキサン、４，４′－ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン、ヘキサヒドロトルエン２，４－または２，６－ジイソシアネート、ペルヒドロ－２，４′－または４，４′－ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレン１，５－ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、１，３－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等のジイソシアネートや、それらの誘導体が挙げられる。イソシアネート化合物の中でも、水性（水溶性もしくは水分散性）のものが好ましい。

イソシアネート化合物の市販品としては、住化バイエルウレタン社製のバイヒジュール３１００、デスモジュールＤＮ、ＢＡＳＦ社製のバソナートＨＷ－１００等が挙げられる。

[0046] ＜ポリビニルアルコール＞

本発明において、離型シートの樹脂層はポリビニルアルコールを含有してもよい。ポリビニルアルコールが樹脂層中に分散することによって、剥離強度の経時的増加を抑制することができ、また、ポリビニルアルコール自体が有する、基材との密着性を発揮することができる。

[0047] ポリビニルアルコールの種類は、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のケン化度は、特に限定されるものではなく、例えば、７０ｍｏｌ％以上であればよいが、離型シートの連続製造工程における操業性の観点からは、９９ｍｏｌ％以下であることが好ましく、９７ｍｏｌ％以下であることがより好ましい。

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、例

えば、１００以上であればよいが、離型シートの連続製造工程における操業性の観点からは、５，０００以下であることが好ましく、１，５００以下であることがより好ましい。

ポリビニルアルコールのケン化度が９９ｍｏｌ％を超えたり、または、平均重合度が５，０００を超えると、樹脂層を形成するための液状物は、ゲルが生じることがある。液状物を循環させて基材に塗布する方式で離型シートを連続製造する場合、液状物に生じたゲルは、循環系中に堆積して、連続操業性の低下を招くおそれがある。

[0048] 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。

[0049] 樹脂層におけるポリビニルアルコールの含有量は、剥離強度の経時的増加の抑制の観点からは、重合体１００質量部に対して、０．１質量部以上であることが好ましく、０．５質量部以上であることがより好ましく、１質量部以上であることがさらに好ましい。一方、樹脂層におけるポリビニルアルコールの含有量は、樹脂層の離型性の観点からは、重合体１００質量部に対して、１，０００質量部以下であることが好ましく、５００質量部以下であることがより好ましく、３００質量部以下であることがさらに好ましい。これら両方の観点を満たすためには、樹脂層におけるポリビニルアルコールの含有量は、重合体１００質量部に対して、０．１～１０００質量部であることが好ましく、０．５～５００質量部であることがより好ましく、１～３００質量部であることがさらに好ましい。

また、樹脂層におけるポリビニルアルコールの含有量は、透明性向上（ヘーズを下げる）の観点で、重合体１００質量部に対して、１０質量部未満または５００質量部以上であることが好ましく、５質量部以下または１０００質量部以上であることがより好ましく、ゼロであることがさらに好ましい。一方、工程中の離型シートの■がし忘れ予防のための視認性向上（ヘーズを上げる）の観点で、ポリビニルアルコールの含有量は、１０質量部以上５００質量部未満であることが好ましく、１００質量部以上４００質量部以下で

あることがより好ましい。

[0050] ポリビニルアルコールの市販品としては、例えば、日本酢ビ・ポバール社製の「Ｊ－ポバール」の「ＪＣ－０５」、「ＶＣ－１０」、「ＪＴ－０５」、「ＪＦ－０５」、「ＡＳＣ－０５Ｘ」、「ＵＭＲ－１０ＨＨ」；クラレ社製の「クラレポバール」の「ＰＶＡ－１０３」、「ＰＶＡ－１０５」や、「エクセバール」の「ＡＱ４１０４」、「ＨＲ３０１０」；電気化学工業社製の「デンカ　ポバール」の「ＰＣ－１０００」、「ＰＣ－２０００」などが挙げられる。

[0051] 本発明において、離型シートの樹脂層は、本発明の効果を損なわない範囲で、滑剤を含有してもよい。滑剤として、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、酸化錫、三酸化アンチモン、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、界面活性剤等が挙げられる。また、必要に応じて、酸化防止剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤等の各種薬剤や、酸化チタン、カーボンブラック、酸化亜鉛等の顔料あるいは染料を添加することもできる。

[0052] ＜樹脂層＞

本発明の離型シートは、離型シートの樹脂層面と、他の離型シートの基材面とを重ね合わせて測定したときの動摩擦係数は、０．５０以下であることが必要であり、０．４５以下であることが好ましく、０．４０以下であることがより好ましい。動摩擦係数が０．５０を超えると、離型シートをコア芯に巻き取る際、樹脂層面と基材面との滑り性が低いため、巻きずれが生じやすく、離型シートにしわ、折れ、凹凸等が生じ、離型シートの収率が低下するおそれがあるだけでなく、樹脂層の耐傷性が低下し、被着体の剥離後の表面形状に影響を及ぼすおそれがある。動摩擦係数は、樹脂層を形成する材料により制御することができ、樹脂層が２種類以上の重合体を含有するもので

あったり、樹脂層における（メタ）アクリル酸エステル成分の含有量が好ましい範囲内であると、動摩擦係数が小さくなる傾向がある。

[0053] 本発明の離型シートにおいては、アクリル系粘着剤層を有する樹脂テープの前記粘着剤層を離型シートの樹脂層表面に貼り付けることで得られた試料を、２５℃にて、剥離角度１８０度、剥離速度３００ｍｍ／分の条件で測定したときの粘着剤層と樹脂層との剥離強度が、０．５Ｎ／ｃｍ以下であることが必要であり、０．３Ｎ／ｃｍ以下であることが好ましく、０．２Ｎ／ｃｍ以下であることがより好ましく、０．１５Ｎ／ｃｍ以下であることがさらに好ましい。アクリル系粘着材料との剥離強度が０．５Ｎ／ｃｍを超える場合、離型シートを粘着材料から剥離する際に、抵抗を感じたり、粘着材料は、表面が荒れることにより、粘着性が低下する場合があるため、アクリル系粘着材料用の離型シートとして使用することが困難となることがある。

また、粘着力が強い粘着材料の代表であるシリコーン系粘着材料に対しても、本発明の離型シートを使用することが可能である。シリコーン系粘着材料に対して従来のようなシリコーン系離型シートを用いると、粘着剤層と離型層との親和性が高いため密着性が高まり剥離しにくくなる。これに対して、本発明の離型シートはシリコーン系粘着材料に対しても良好な剥離性を保つことができる。

本発明の離型シートは、耐熱性に優れるため、離型シートが貼り付けられた粘着材料が、保管、流通の過程において、高温下に長時間曝されても、経時で剥離強度が変化することがなく、また、貼り付け後長時間経過した後も、樹脂層と粘着材料との剥離強度の変化を小さく抑えることができる。

また、工業的に離型シートを剥離する工程においては、作業ラインの高速化に伴い、一般的に１０ｍ／分を超える速度で、離型シートを剥離するため、粘着材料からの高速剥離が可能な離型シートが求められている。本発明の離型シートは、十分な離型性を有しているため、粘着材料から高速で剥離しても、音がなく抵抗感がなく剥離ができる。すなわち、本発明の離型シートは高速剥離時に、ジッピングやスティックスリップと呼ばれる音がする現象

によって、粘着材料の表面状態が粗くなることにより透明性や粘着性が低下することを抑制することができる。

[0054] 本発明の離型シートのヘーズ（Ｈｚ）は、工程中に離型シートの剥がし忘れを予防するために、視認性の観点からは、３．５％以上であることが好ましく、４．５％以上であることがより好ましく、５．５％以上であることがさらに好しい。一方、離型シートに感光性樹脂などを塗布し、離型シート上から光を照射する際の照射効率の観点からは、ヘーズは、３．５％未満であることが好ましく、３．０％以下であることがより好ましく、２．８％以下であることがさらに好ましい。

本発明の離型シートのヘーズは、基材の種類や厚さ、また、樹脂層の構成成分や厚さを選択することにより調整することができ、特に樹脂層におけるポリビニルアルコールの含有量によって調整することができる。

[0055] 本発明において、離型シートの樹脂層は柔軟であることが好ましい。樹脂層が柔軟であることにより、離型シートの離型性がより良好となる傾向がある。

柔軟性の指標は特に限定されず、例えば、貯蔵弾性率、損失弾性率、ビッカース硬さ、マルテンス硬さ、ロックウェル硬さ、ショア硬さ、ヌープ硬さ、鉛筆硬度の他、ナノインデンテーション法によって測定される硬度などが挙げられる。

[0056] ＜基材＞

本発明の離型シートを構成する基材としては、樹脂材料、紙、合成紙、布、金属材料、ガラス材料等で形成されたものが挙げられる。基材の厚みは、特に限定されるものではないが、通常は１～１０００μｍであればよく、１～５００μｍが好ましく、１０～２００μｍがより好ましく、２５～１００μｍが特に好ましい。

[0057] 基材に用いることができる樹脂材料としては、例えば熱可塑性樹脂として、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）、ポリ乳酸（ＰＬＡ）などのポリエステル樹脂；ポリプロピレン等の

ポリオレフィン樹脂；ポリスチレン樹脂；ナイロン６、ポリ－ｍ－キシリレンアジパミド（ＭＸＤ６ナイロン）等のポリアミド樹脂；ポリカーボネート樹脂；ポリアクリルニトリル樹脂；ポリイミド樹脂；これらの樹脂の複層体（例えば、ナイロン６／ＭＸＤ６ナイロン／ナイロン６、ナイロン６／エチレン－ビニルアルコール共重合体／ナイロン６）や混合体等が挙げられる。

樹脂材料は延伸処理されていてもよい。中でも、基材は、機械的特性および熱的特性に優れるポリエステル樹脂フィルムが好ましく、安価で入手が容易という点からポリエチレンテレフタレートフィルムであることが好ましい。

[0058] ＜製造方法＞

本発明の離型シートは、オレフィン成分と不飽和カルボン酸成分とを共重合成分として含有する重合体を液状媒体中に含有してなる液状物を、基材に塗布し、液状物の塗布された基材を乾燥、延伸および熱処理して樹脂層を形成する方法によって、工業的に簡便に製造することができる。

[0059] 本発明において、樹脂層形成用液状物を構成する液状媒体は、水性媒体であることが好ましい。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℃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℃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ク、１９９０年第１０版）等の文献に記載されている）。

両親媒性有機溶剤の具体例としては、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、エチレングリコール－ｎ－ブチルエーテル等のエチレングリコール誘導体類、そのほか、アンモニアを含む、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ことができる。

[0060] 重合体の液状物を含有する樹脂層形成用液状物は、架橋剤やポリビニルアルコールを含有することができる。

重合体の液状物としては、水性分散体を用いることができる。重合体を水性分散化する方法は、特に限定されないが、例えば、国際公開第０２／０５５５９８号に記載された方法が挙げられる。

水性媒体中の重合体の分散粒子径は、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１μｍ以下であることが好ましく、０．８μｍ以下であることがより好ましい。このような粒径は、国際公開第０２／０５５５９８号に記載の製法により達成可能である。なお、重合体の数平均粒子径は動的光散乱法によって測定される。

重合体の水性分散体の固形分濃度は、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。

[0061] 重合体の液状物と、架橋剤やポリビニルアルコールとを混合して得られる樹脂層形成用液状物の固形分濃度は、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、１～３０質量％が好ましく、２～２０質量％がより好ましい。

樹脂層形成用液状物には、その性能が損なわれない範囲で、レベリング剤、消泡剤、ワキ防止剤、ヌレ剤等の添加剤を加えることができる。

[0062] 本発明において、上記樹脂層形成用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。

[0063] 本発明においては、基材としての熱可塑性樹脂フィルムに樹脂層形成用液状物を塗布する場合、樹脂層形成用液状物を基材フィルムの製造工程中に塗布する工程と、基材フィルムと共に乾燥、配向延伸および熱固定処理する工程を含むことが好ましい。製造工程中に塗布することにより、基材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形成することができるため、基材フィルムと樹脂層の密着力が向上する。また、基材フィルムが緊張した状態で、より高温で樹脂層を熱処理できるので、基材フィルムの品位を低下させることなく、離型性や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基材フィルムに前記液状物を塗布し、液状物の塗布された基材フィルムを乾燥、その後、基材フィルムを前記方向と直交する方向にさらに延伸し、熱処理することが、簡便さや操業上の理由から好ましい。

[0064] ＜用途＞

本発明の離型シートは、プリプレグの工程材料としても好適に用いられるものであり、例えば、エポキシ樹脂やフェノール樹脂などの樹脂および硬化剤等を含む溶液を、塗布、乾燥してシートを形成する際のキャリアシートとして、好適に使用することができる。

本発明の離型シートは、耐熱性も併せ持つため、硬化工程における高温処理後においても、離型性を維持することができる。プリプレグは、補強効果を高めるために、炭素繊維やガラス繊維等の織物等の補強材が使用されていてもよい。プリプレグが使用される工程としては、プリント配線板のプレス工程、航空機、自転車、風車等の構造部材の成形工程、ゴルフシャフト、テニスラケット等のスポーツ・レジャー用品の成形工程が挙げられる。プリント配線板としては、片面プリント配線板、両面プリント配線板、フレキシブルプリント配線板、多層プリント配線板などが挙げられる。

[0065] 本発明の離型シートをベース基材として用いて製造することができるシー

ト状構造体の例としては、シリコーンゴムやフッ素ゴム、ウレタンゴム等のゴムシート、塩化ビニルやウレタンからなる合成皮革、パーフロロスルホン酸樹脂などの高分子電解質などからなるイオン交換膜や、誘電体セラミックスやガラスなどからなるセラミックグリーンシート、放熱材料等を含有する放熱シート等が挙げられる。

これらの製造工程においては、ベース基材となる本発明の離型シート上に、溶媒でペースト状あるいはスラリー状とした原料を塗布、乾燥することにより、シート状構造体を形成することができる。あるいは、離型シート上に、溶融させた樹脂を押出すことにより、シート状構造体を形成することができる。

[0066] 本発明の離型シートを転写印刷用に使用する場合、本発明の離型シート上にコーティングすることによって、印刷層、電極、保護層などの様々な機能層を形成し、離型シート上の機能層を、被転写体に対して、加熱、圧着することにより、被転写体に機能層を転写し、次いで離型シートを、機能層から剥離する。このように、本発明の離型シートはスタンピング箔とも呼ばれるものに使用することができる。機能層としては、メタリック箔、顔料箔、多色印刷箔、ホログラム箔、静電気破壊箔、ハーフミラーメタリック箔等が挙げられる。

実施例

[0067] 以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

[0068] （１）重合体中の不飽和カルボン酸成分含有量

赤外吸収スペクトル分析（Ｐｅｒｋｉｎ Ｅｌｍｅｒ社製フーリエ変換赤外分光光度計Ｓｙｓｔｅｍ－２０００、分解能４ｃｍ$^{-1}$）を行い、重合体における不飽和カルボン酸成分の含有量を求めた。

[0069] （２）不飽和カルボン酸成分以外の重合体の構成

オルトジクロロベンゼン（ｄ$_4$）中、１２０℃にて、^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{13}Ｃ－ＮＭＲ分析（日本電子社製、５００ＭＨｚ）を行い、求めた。^{13}Ｃ－ＮＭＲ

分析では定量性を考慮したゲート付きデカップリング法を用いて測定した。

[0070] （３）数平均分子量

ＧＰＣ分析（東ソー社製、ＨＬＣ－８０２０、カラムはＴＳＫ－ＧＥＬ）を用いて、試料をテトラヒドロフランに溶解して４０℃で測定し、ポリスチレン標準試料で作成した検量線から数平均分子量を求めた。テトラヒドロフランに溶解し難い場合はオルトジクロロベンゼンを用いた。

[0071] （４）メルトフローレート

ＪＩＳ　Ｋ７２１０：１９９９記載の方法に準じて、１９０℃、２１６０ｇ荷重で測定した。

[0072] （５）水性分散体の固形分濃度

重合体の水性分散体を適量秤量し、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、固形分濃度を求めた。

[0073] （６）樹脂層中のオレフィン成分、不飽和カルボン酸成分、（メタ）アクリル酸エステル成分の含有量

得られた離型シートの基材を構成するポリエチレンテレフタレート樹脂を、ヘキサフルオロイソプロパノール（ＨＦＩＰ）により溶解し、樹脂層のみを分取した。分取した樹脂層を、固体^{13}Ｃ-ＮＭＲ分析（日本電子社製、５００ＭＨｚ）に供し、求めた。固体^{13}Ｃ-ＮＭＲ分析では、定量性を考慮したＤＤ／ＭＡＳ法を用いて測定した。

[0074] （７）剥離強度（２５℃）

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、剥離強度測定用試料とした。この剥離強度測定用試料の、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度、剥離速度は３００ｍｍ／分とした。

[0075] （８）剥離強度（２５℃－２４時間経過後）

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、２５℃の雰囲気で２４時間放置し、剥離強度測定用試料を得た。この剥離強度測定用試料の、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度、剥離速度は３００ｍｍ／分とした。

[0076] （９）剥離強度（７０℃－２４時間経過後）

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℃の雰囲気で２４時間放置し、剥離強度測定用試料を得た。この剥離強度測定用試料の、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度、剥離速度は３００ｍｍ／分とした。

[0077] （１０）残留接着率

前記（７）の剥離強度試験（２５℃）、（８）の剥離強度試験（２５℃－２４時間経過後）および（９）の剥離強度試験（７０℃－２４時間経過後）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、それぞれステンレス板（ＳＵＳ３０４　厚さ１ｍｍ）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ステンレス板の剥離強度を、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度、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、それぞれ$F1_{(7)}$、$F1_{(8)}$、$F1_{(9)}$とした。

ステンレス板（ＳＵＳ３０４　厚さ１ｍｍ）に、巾５０ｍｍ、長さ１５０

ｍｍ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ステンレス板の剥離強度を、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度、剥離速度は３００ｍｍ／分）し、得られた剥離強度をＦ２とした。

下記式を用いて、それぞれの粘着テープの残留接着率を得た。

２５℃放置後の残留接着率（％）＝（$F1_{(7)}$／Ｆ２）×１００

２５℃、２４時間経過後の残留接着率（％）＝（$F1_{(8)}$／Ｆ２）×１００

７０℃、２４時間経過後の残留接着率（％）＝（$F1_{(9)}$／Ｆ２）×１００

粘着テープの粘着剤層表面が離型シートにより汚染されたり、剥離の際に粘着テープの表面が著しく粗くなった場合、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。したがって、残留接着率は高い方が好ましい。

[0078] （１１）耐ブロッキング性

得られた離型シートを５０ｍｍ×５０ｍｍの大きさに２枚切り出し、樹脂層面と基材面とが接触するように重ね合せ、６０℃で１０ｋＰａの荷重をかけた状態で、２４時間放置したあと、荷重を取り除いて室温まで冷却した後、樹脂層面と基材面との密着状態を調べることで耐ブロッキング性を評価した。

〇：２枚のシートに密着が見られない、または、２枚のシートが簡単に剥がれ、樹脂層に白化などの変化が見られない。

△：２枚のシートに密着が見られるが、樹脂層に白化などの変化が見られない。

×：樹脂層が凝集破壊を起こす、または、２枚のシートを剥がした後の樹脂層が全体的に白くなっている。

[0079] （１２）動摩擦係数

得られた離型シートから、離型シート１と離型シート２とを切り出し、接

触面積が４０ｃｍ^{2}となるように、離型シート１の樹脂層面と、離型シート２の基材面とを重ね合せ、ＪＩＳ　Ｋ７１２５に基づき、動摩擦係数を測定した。

[0080]（１３）ヘーズ（Ｈｚ）

得られた離型シートのヘーズを、ヘーズメーター（日本電色工業社製、ＮＤＨ４０００）を用い、ＪＩＳ　Ｋ７１３６に従って測定した。

[0081]（１４）連続操業性

実施例２、５～６、１４、１６～１９、２１～２８、比較例５において、２４時間連続して離型シートを製造した際の操業性を評価した。すなわち、水性塗剤が入った液受けパンに、送液ポンプおよびカートリッジフィルター（アドバンテック東洋社製　ＴＣＷ－１０Ｎ－ＰＰＳ（公称孔径１０μｍ））からなる循環系を接続し、圧力０．２ＭＰａで送液しながらグラビアコートを行った際に、フィルターの目詰まりの発生に伴うフィルターの交換回数で連続操業性の評価を行った。

○：フィルター交換０回

△：フィルター交換１回

×：フィルター交換２回以上

[0082]　樹脂層を構成する重合体として次のものを合成し、次いで、市販の重合体を含めて、それぞれの水性分散体を製造した。

合成例１：重合体Ｐ－１

プロピレン／エチレン共重合体（質量比：プロピレン／エチレン＝６２．３／３７．７、数平均分子量＝３，５００）２８０ｇを、４つ口フラスコ中、窒素雰囲気下でキシレン４７０ｇに加熱溶解させた後、系内温度を１４０℃に保って撹拌下、不飽和カルボン酸として無水マレイン酸６０ｇとラジカル発生剤としてジクミルパーオキサイド３０ｇをそれぞれ２時間かけて加え、その後６時間反応させた。反応終了後、得られた反応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、減圧乾燥して得られた酸変性α－オ

レフィン／エチレン共重合体からなる重合体Ｐ－１を合成した。

[0083] 合成例２：重合体Ｐ－２

合成例１において、質量比（プロピレン／エチレン）が５６．９／４３．１であるプロピレン／エチレン共重合体（数平均分子量＝８，１００）を用い、無水マレイン酸の量を３０ｇ、ジクミルパーオキサイドの量を２５ｇに変更した以外は、同様の操作を行って得られた、酸変性α－オレフィン／エチレン共重合体からなる重合体Ｐ－２を合成した。

[0084] 合成例３：重合体Ｐ－３

合成例１において、質量比（プロピレン／エチレン）が５７．３／４２．７であるプロピレン／エチレン共重合体（数平均分子量＝５，２００）を用い、無水マレイン酸の量を２０ｇに変更した以外は、同様の操作を行って得られた、酸変性α－オレフィン／エチレン共重合体からなる重合体Ｐ－３を合成した。

[0085] 合成例４：重合体Ｐ－４

プロピレン／エチレン共重合体（質量比：プロピレン／エチレン＝６４．８／３５．２）２８０ｇを、４つ口フラスコ中、窒素雰囲気下でキシレン４７０ｇに加熱溶解させた後、系内温度を１４０℃に保って撹拌下、無水マレイン酸３０ｇとジクミルパーオキサイド２５ｇをそれぞれ２時間かけて加え、その後６時間反応させた。反応終了後、得られた反応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、減圧乾燥して、酸変性α－オレフィン／エチレン共重合体からなる重合体Ｐ－４を合成した。

[0086] 合成例５：重合体Ｐ－５

プロピレン／ブテン／エチレン三元共重合体（質量比：プロピレン／１－ブテン／エチレン＝６４．８／２３．９／１１．３）２８０ｇを、４つ口フラスコ中において、窒素雰囲気下で加熱溶融させた。その後、系内温度を１７０℃に保って、撹拌下、無水マレイン酸３２ｇとジクミルパーオキサイド６ｇとをそれぞれ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、減圧乾燥して、酸変性α－オレフィン／エチレン共重合体からなる重合体Ｐ－５を合成した。

[0087] 合成例６：重合体Ｐ－６

プロピレン／エチレン共重合体（質量比：プロピレン／エチレン＝２５／７５）１００ｇを、４つ口フラスコ中、窒素雰囲気下で、１３０℃に加熱したキシレン４００ｇに溶解させた。次いで、この溶液に、無水マレイン酸のトルエン溶液（５質量％）１０ｇおよびジクミルパーオキサイドのトルエン溶液（１０質量％）５ｇをそれぞれ３０分間かけて加え、その後、系内を１３０℃に保って、４時間反応させた。反応終了後、得られた反応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、減圧乾燥して、酸変性α－オレフィン／エチレン共重合体からなる重合体Ｐ－６を合成した。

[0088] 合成例７：重合体Ｐ－７

プロピレン－エチレン共重合体（質量比：プロピレン／エチレン＝９７．９／２．１）２８０ｇを、４つ口フラスコ中において、窒素雰囲気下で加熱溶融させた。その後、系内温度を１７０℃に保って、撹拌下、無水マレイン酸１０ｇとジクミルパーオキサイド６ｇとをそれぞれ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、減圧乾燥して、酸変性α－オレフィン／エチレン共重合体からなる重合体Ｐ－７を合成した。

[0089] 製造例１：重合体Ｐ－１の水性分散体Ｅ－１

ヒーター付きの密閉できる耐圧１Ｌ容ガラス容器を備えた撹拌機を用いて、４５．０ｇの重合体Ｐ－１、９３．０ｇのテトラヒドロフラン、２．０ｇのシクロヘキサン、３０．６ｇのトリエチルアミンおよび１２９．４ｇの蒸留水をガラス容器内に仕込み、撹拌翼の回転速度を３００ｒｐｍとして撹拌

した。この状態を保ちつつ、ヒーターの電源を入れ加熱し、系内温度を１１０℃に保って６０分間撹拌した。その後、水浴につけて撹拌しつつ室温（約２５℃）まで冷却し、１６５．０ｇの蒸留水および３．２ｇのＮ，Ｎ－ジメチルエタノールアミン（以下、ＤＭＥＡ）を追加した。得られた水性分散体を１Ｌナスフラスコに入れ、６０℃に加熱した湯浴につけながらエバポレーターを用いて減圧し、２４３．２ｇの水性媒体を留去した。冷却後、フラスコ内の液状成分を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、乳白色の均一な重合体Ｐ－１の水性分散体Ｅ－１を得た。

[0090] 製造例２：重合体Ｐ－２の水性分散体Ｅ－２

ヒーター付きの密閉できる耐圧１Ｌ容ガラス容器を備えた撹拌機を用いて、５４．０ｇの重合体Ｐ－２、５７．６ｇのイソプロパノール、３３．９ｇのトリエチルアミンおよび１５４．５ｇの蒸留水をガラス容器内に仕込み、撹拌翼の回転速度を３００ｒｐｍとして撹拌した。この状態を保ちつつ、ヒーターの電源を入れ加熱し、系内温度を１２０℃に保って６０分間撹拌した。その後、水浴につけて撹拌しつつ室温（約２５℃）まで冷却し、１７６．７ｇの蒸留水を追加した。得られた水性分散体を１Ｌナスフラスコに入れ、６０℃に加熱した湯浴につけながらエバポレーターを用いて減圧し、２０６．７ｇの水性媒体を留去した。冷却後、フラスコ内の液状成分を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、乳白色の均一な重合体Ｐ－２の水性分散体Ｅ－２を得た。

[0091] 製造例３：重合体Ｐ－３の水性分散体Ｅ－３

ヒーター付きの密閉できる耐圧１Ｌ容ガラス容器を備えた撹拌機を用いて、４５．０ｇの重合体Ｐ－３、９０．９ｇのテトラヒドロフラン、２．１ｇのシクロヘキサン、９．０ｇのトリエチルアミンおよび１５３．０ｇの蒸留水をガラス容器内に仕込み、撹拌翼の回転速度を３００ｒｐｍとして撹拌した。この状態を保ちつつ、ヒーターの電源を入れ加熱し、系内温度を１１０

℃に保って６０分間撹拌した。その後、水浴につけて撹拌しつつ室温（約２５℃）まで冷却し、５５．２ｇの蒸留水および７．９ｇのＤＭＥＡを追加した。得られた水性分散体を１Ｌナスフラスコに入れ、６０℃に加熱した湯浴につけながらエバポレーターを用いて減圧し、１３８．１ｇの水性媒体を留去した。冷却後、フラスコ内の液状成分を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、乳白色の均一な重合体Ｐ－３の水性分散体Ｅ－３を得た。

[0092] 製造例４：重合体Ｐ－４の水性分散体Ｅ－４

製造例２において、重合体Ｐ－４を用いた以外は、同様の操作を行って、乳白色の均一な重合体Ｐ－４の水性分散体Ｅ－４を得た。

[0093] 製造例５：重合体Ｐ－５の水性分散体Ｅ－５

ヒーター付きの密閉できる耐圧１Ｌ容ガラス容器を備えた撹拌機を用いて、４５．０ｇの重合体Ｐ－５、１０５．０ｇのテトラヒドロフラン、３．０ｇのシクロヘキサン、９．０ｇのＤＭＥＡおよび１３８．０ｇの蒸留水をガラス容器内に仕込み、撹拌翼の回転速度を３００ｒｐｍとして撹拌した。この状態を保ちつつ、ヒーターの電源を入れ加熱し、系内温度を１２５℃に保って６０分間撹拌した。その後、水浴につけて撹拌しつつ室温（約２５℃）まで冷却し、８０．０ｇの蒸留水を追加した。得られた水性分散体を１Ｌナスフラスコに入れ、６０℃に加熱した湯浴につけながらエバポレーターを用いて減圧し、１５５．０ｇの水性媒体を留去した。冷却後、フラスコ内の液状成分を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、乳白色の均一な重合体Ｐ－５の水性分散体Ｅ－５を得た。

[0094] 製造例６：重合体Ｐ－６の水性分散体Ｅ－６

２５．０ｇの重合体Ｐ－６と４，９７５ｇのテトラヒドロフランを混合、加熱、撹拌することで、Ｐ－６の含有量が０．５質量％のＰ－６溶液を作製した。

次いで、１０，０００ｇの蒸留水を、撹拌機とヒーターを備えた容器に仕

込み、撹拌機で撹拌しながら、５，０００ｇの前記Ｐ－６溶液を５分間かけて徐々に添加し、蒸留水とＰ－６溶液からなる水性分散体を作製した。この時、水性分散体は、ポリオレフィン樹脂が均一に分散していた（均一に白濁していた）。

得られた水性分散体を、ヒーターで６０℃に加熱し、撹拌したまま、容器内を徐々に減圧した。加熱、減圧によって発生した、テトラヒドロフランおよび水の蒸気は、容器外で凝縮し、容器外に留去させた。容器内の水性分散体の質量が２００ｇ以下となったところで、水性分散体を３００メッシュのステンレス製フィルター（線径０．０３５ｍｍ、平織）で加圧濾過した。この時濾過後のフィルター上には、未分散物はなかった。濾過後の水性分散体に、蒸留水を加え、固形分濃度が１０質量％となる様に調整した。このようにして、乳白色の均一な重合体Ｐ－６の水性分散体Ｅ－６を得た。

[0095] 製造例７：重合体Ｐ－７の水性分散体Ｅ－７

製造例５において、重合体Ｐ－７を用いた以外は、同様の操作を行って、乳白色の均一な重合体Ｐ－７の水性分散体Ｅ－７を得た。

[0096] 製造例８：重合体Ｐ－８の水性分散体Ｅ－８

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撹拌機を用いて、６０．０ｇの酸変性ポリエチレン樹脂からなる重合体Ｐ－８（アルケマ社製、ボンダインＬＸ－４１１０、質量比：エチレン／アクリル酸エステル／無水マレイン酸＝９１／７／２）、７５．０ｇのｎ－プロパノール、２．５ｇのトリエチルアミンおよび１６２．５ｇの蒸留水をガラス容器内に仕込み、撹拌翼の回転速度を３００ｒｐｍとして撹拌したところ、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１２０℃に保ってさらに３０分間撹拌した。その後、水浴につけて撹拌しつつ室温（約２５℃）まで冷却し、１４７．８ｇの蒸留水および２．２ｇのＤＭＥＡを追加した。を追加した。得られた水性分散体を１Ｌナスフラスコに入れ、６０℃に加熱した湯浴につけながらエバポレータ

ーを用いて減圧し、１５０．０ｇの水性媒体を留去した。冷却後、フラスコ内の液状成分を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、乳白色の均一な重合体Ｐ－８の水性分散体Ｅ－８を得た。

[0097] 製造例９：重合体Ｐ－９の水性分散体Ｅ－９

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撹拌機を用いて、６０．０ｇの酸変性ポリエチレン樹脂からなる重合体Ｐ－９（ダウケミカル社製、プリマコール５９８０Ｉ、質量比：エチレン／アクリル酸＝８０／２０）、１６．８ｇのトリエチルアミン、および２２３．２ｇの蒸留水をガラス容器内に仕込み、撹拌翼の回転速度を３００ｒｐｍとして撹拌したところ、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１２０℃に保ってさらに４０分間撹拌した。その後、空冷にて、回転速度３００ｒｐｍのまま攪拌しつつ室温（約２５℃）まで冷却した後、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、微白濁の重合体Ｐ－９の水性分散体Ｅ－９を得た。

[0098] 重合体の組成、特性、および水性分散体の固形分濃度を表１に示す。

[0099]

[表1]

重合体									重合体の水性分散体	
名称	重合体の組成					特性			名称	固形分濃度（質量%）
	オレフィン成分（質量比）			エチレン	（メタ）アクリル酸エステル成分（質量%*）	不飽和カルボン酸成分（質量%*）		数平均分子量	メルトフローレート（g/10min）	
	α-オレフィン成分					無水マレイン酸	アクリル酸			
	プロピレン	ブテン								
P-1	62.3	0		37.7	0	5.5	0	3,700	—	E-1 20.1
P-2	56.9	0		43.1	0	3.1	0	9,500	—	E-2 20.0
P-3	57.3	0		42.7	0	2.2	0	6,000	—	E-3 19.9
P-4	64.8	0		35.2	0	3.0	0	11,100	—	E-4 20.0
P-5	64.8	23.9		11.3	0	6.3	0	31,400	—	E-5 20.0
P-6	25.0	0		75.0	0	0.2	0	112,000	—	E-6 10.5
P-7	97.9	0		2.1	0	2.5	0	—	測定不可	E-7 20.1
P-8	0	0		100	7.0	2.0	0	—	5	E-8 19.9
P-9	0	0		100	0	0	20	—	300	E-9 20.0

*重合体中の含有量（質量%）

[0100] 樹脂層を構成する架橋剤、ポリビニルアルコールとして次のものを使用した。

ＷＳ７００：オキサゾリン化合物（日本触媒社製、エポクロスＷＳ－７００）

ＷＳ５００：オキサゾリン化合物（日本触媒社製、エポクロスＷＳ－５００

）

Ｅ－０２：カルボジイミド化合物（日清紡社製、カルボジライトＥ－０２）

ＥＭ－０５１Ｒ：エポキシ化合物（アデカ社製、アデカレジンＥＭ－０５１Ｒ）

ＨＷ－１００：イソシアネート化合物（ＢＡＳＦ社製、バソナートＨＷ－１００）

ＶＣ－１０：ポリビニルアルコール（日本酢ビ・ポバール社製、ＶＣ－１０、ケン化度９９．３モル％以上、平均重合度１，０００）

ＪＴ－０５：ポリビニルアルコール（日本酢ビ・ポバール社製、ＪＴ－０５、ケン化度９３．５～９４．５モル％、平均重合度５００）

ＪＦ－０５：ポリビニルアルコール（日本酢ビ・ポバール社製、ＪＦ－０５、ケン化度９８．０～９９．０モル％、平均重合度５００）

[0101] 実施例１

酸変性α－オレフィン／エチレン共重合体からなる重合体（Ａ）としてＰ－１が５０質量部、酸変性ポリエチレン樹脂からなる重合体（Ｂ）としてＰ－８が５０質量部、架橋剤が１０質量部、ポリビニルアルコールが１０質量部となるように、それぞれの水性分散体を混合して調製した水性塗剤を、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－３８、厚み３８μｍ、片面コロナ処理済）のコロナ処理面に、マイヤーバーを用いて塗布した後、１４０℃で１５秒間乾燥させて、厚み０．２μｍの樹脂層をフィルム上に形成させたのち、５０℃で２日間エージングを行うことで離型シートを得た。

[0102] 実施例３～４、７～１３、１５、２０、２９～３０、比較例１～４、６

重合体（Ａ）、（Ｂ）、架橋剤、ポリビニルアルコールの種類と質量部を表２、４に示すものに変更して水性塗剤を調製した以外は、実施例１と同様にして、離型シートを得た。

[0103] 実施例２

ポリエチレンテレフタレート樹脂（日本エステル社製、固有粘度０．６）

をＴダイ備え付けの押出機（７５ｍｍ径、Ｌ／Ｄが４５の緩圧縮タイプ単軸スクリュー）を用いて、シンリンダー温度２６０℃、Ｔダイ温度２８０℃でシート状に押出し、表面温度２５℃に調節された冷却ロール上に密着させて急冷し、厚み５００μｍの未延伸フィルムとした。続いて、９０℃で縦方向に３．４倍延伸させた後、グラビアコート機を用いて、実施例１で調製した水性塗剤を、乾燥、延伸後の塗布量が０．２ｇ／ｍ^{2}になるように塗布し、次に温度９０℃で２秒間予熱した後、２４０℃で横方向に３．０倍の倍率で延伸し、離型シートを得た。得られたポリエステルフィルムと樹脂層を合わせた厚みは、５０μｍであった。

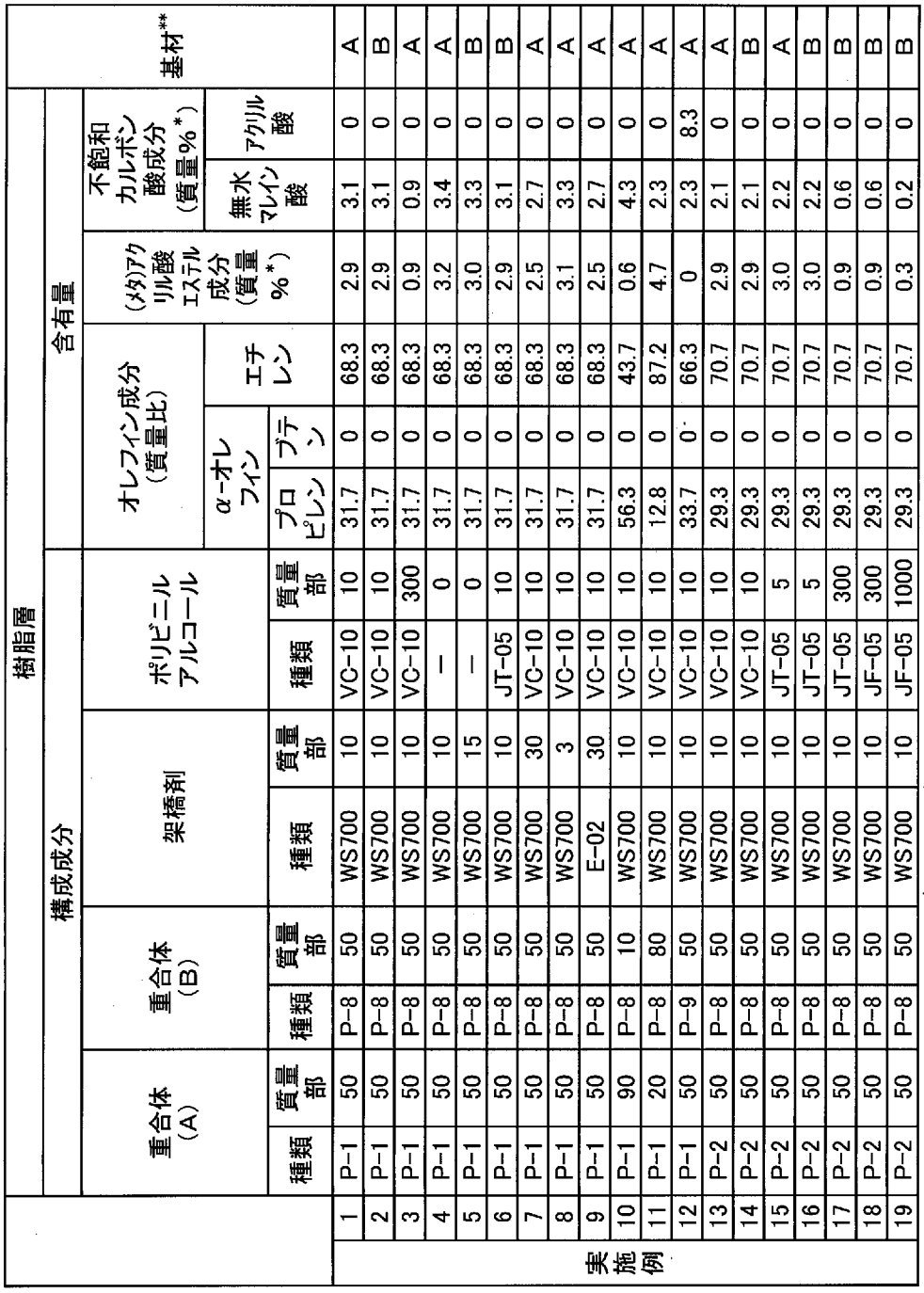
[0104] 実施例５～６、１４、１６～１９、２１～２８、比較例５

重合体（Ａ）、（Ｂ）、架橋剤、ポリビニルアルコールの種類と質量部を表２、４に示すものに変更して調製した水性塗剤を塗布した以外は、実施例２と同様にして、離型シートを得た。

[0105] 実施例、比較例で得られた離型シートについて評価した結果を表３、５に示す。

[0106]

[表2]



		樹脂層																基材**
		構成成分						含有量										
		重合体(A)		重合体(B)		架橋剤		ポリビニルアルコール		オレフィン成分(質量比)				(メタ)アクリル酸エステル成分(質量%*)	不飽和カルボン酸成分(質量%*)			
										α-オレフィン					無水マレイン酸	アクリル酸		
		種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	プロピレン	ブテン	エチレン						
実施例	1	P-1	50	P-8	50	WS700	10	VC-10	10	31.7	0	68.3		2.9	3.1	0		A
	2	P-1	50	P-8	50	WS700	10	VC-10	10	31.7	0	68.3		2.9	3.1	0		B
	3	P-1	50	P-8	50	WS700	10	VC-10	300	31.7	0	68.3		0.9	0.9	0		A
	4	P-1	50	P-8	50	WS700	10	—	0	31.7	0	68.3		3.2	3.4	0		A
	5	P-1	50	P-8	50	WS700	15	—	0	31.7	0	68.3		3.0	3.3	0		B
	6	P-1	50	P-8	50	WS700	10	JT-05	10	31.7	0	68.3		2.9	3.1	0		B
	7	P-1	50	P-8	50	WS700	30	VC-10	10	31.7	0	68.3		2.5	2.7	0		A
	8	P-1	50	P-8	50	WS700	3	VC-10	10	31.7	0	68.3		3.1	3.3	0		A
	9	P-1	50	P-8	50	E-02	30	VC-10	10	31.7	0	68.3		2.5	2.7	0		A
	10	P-1	90	P-8	10	WS700	10	VC-10	10	56.3	0	43.7		0.6	4.3	0		A
	11	P-1	20	P-8	80	WS700	10	VC-10	10	12.8	0	87.2		4.7	2.3	0		A
	12	P-1	50	P-9	50	WS700	10	VC-10	10	33.7	0	66.3		0	2.3	8.3		A
	13	P-2	50	P-8	50	WS700	10	VC-10	10	29.3	0	70.7		2.9	2.1	0		A
	14	P-2	50	P-8	50	WS700	10	VC-10	10	29.3	0	70.7		2.9	2.1	0		B
	15	P-2	50	P-8	50	WS700	10	JT-05	5	29.3	0	70.7		3.0	2.2	0		A
	16	P-2	50	P-8	50	WS700	10	JT-05	5	29.3	0	70.7		3.0	2.2	0		B
	17	P-2	50	P-8	50	WS700	10	JT-05	300	29.3	0	70.7		0.9	0.6	0		B
	18	P-2	50	P-8	50	WS700	10	JF-05	300	29.3	0	70.7		0.9	0.6	0		B
	19	P-2	50	P-8	50	WS700	10	JF-05	1000	29.3	0	70.7		0.3	0.2	0		B

* 樹脂層における質量%

** A:二軸延伸PETフィルム、B:縦延伸PETフィルム(水性塗剤塗布後に横延伸)

[0107]

[表3]

	離型シートの特性												連続操業性	
	耐ブロッキング性	アクリル系粘着剤						動摩擦係数	Hz (%)	フィルター交換回数(回)	評価
		25℃		25℃-24時間経過後		70℃-24時間経過後					
		剥離強度 (N/cm)	残留接着率 (%)	剥離強度 (N/cm)	残留接着率 (%)	剥離強度 (N/cm)	残留接着率 (%)				
実施例 1	○	0.07	98	0.07	98	0.12	95	0.28	3.2	—	—
2	○	0.06	98	0.07	98	0.11	95	0.27	4.7	1	△
3	○	0.20	99	0.21	99	0.23	96	0.25	3.6	—	—
4	○	0.07	95	0.07	95	0.24	92	0.31	3.2	—	—
5	○	0.07	96	0.07	96	0.19	94	0.30	2.6	0	○
6	○	0.06	98	0.07	97	0.12	95	0.28	4.2	0	○
7	○	0.29	98	0.32	98	0.46	96	0.28	3.5	—	—
8	○	0.09	96	0.10	96	0.36	91	0.32	3.2	—	—
9	○	0.10	96	0.11	95	0.19	90	0.29	3.5	—	—
10	○	0.06	97	0.07	97	0.16	94	0.43	3.4	—	—
11	○	0.45	98	0.48	98	0.57	95	0.30	3.5	—	—
12	○	0.21	96	0.23	96	0.65	91	0.48	3.5	—	—
13	○	0.06	99	0.07	98	0.12	96	0.26	3.2	—	—
14	○	0.06	99	0.06	99	0.11	96	0.25	4.6	1	△
15	○	0.07	98	0.07	97	0.12	95	0.28	3.2	—	—
16	○	0.05	99	0.06	99	0.11	96	0.27	3.3	0	○
17	○	0.43	99	0.43	98	0.45	96	0.25	6.0	0	○
18	○	0.41	98	0.42	98	0.44	96	0.25	6.2	1	△
19	○	0.50	100	0.50	99	0.52	97	0.31	2.9	1	△

[0108]

[表4]

		樹脂層																		基材**
		構成成分								含有量										
		重合体(A)		重合体(B)		架橋剤		ポリビニルアルコール		オレフィン成分(質量比)				(メタ)アクリル酸エステル成分(質量%*)	不飽和カルボン酸成分(質量%*)					
										α-オレフィン		エチレン			無水マレイン酸	アクリル酸				
		種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	プロピレン	ブテン									
実施例	20	P-2	50	P-8	50	WS700	15	—	0	29.3	0	70.7		3.0	2.2	0				A
	21	P-2	50	P-8	50	WS700	15	—	0	29.3	0	70.7		3.0	2.2	0				B
	22	P-2	50	P-8	50	E-02	30	JT-05	5	29.3	0	70.7		2.6	1.9	0				B
	23	P-2	50	P-8	50	EM-051R	8	JT-05	5	29.3	0	70.7		3.1	2.3	0				B
	24	P-2	50	P-8	50	HW-100	8	JT-05	5	29.3	0	70.7		3.1	2.3	0				B
	25	P-2	90	P-8	10	WS700	10	JT-05	5	51.5	0	48.5		0.6	2.6	0				B
	26	P-2	90	P-8	10	WS700	15	—	0	51.5	0	48.5		0.6	2.6	0				B
	27	P-2	20	P-8	80	WS700	10	JT-05	5	12.0	0	88.0		4.9	1.9	0				B
	28	P-2	20	P-8	80	WS700	15	—	0	12.0	0	88.0		4.9	1.9	0				B
	29	P-3	50	P-8	50	WS700	10	VC-10	10	29.7	0	70.3		2.9	1.8	0				A
	30	P-4	50	P-8	50	WS700	10	VC-10	10	33.4	0	66.6		2.9	2.1	0				A
比較例	1	P-1	100	—	0	WS700	10	—	0	62.3	0	37.7		0	5.0	0				A
	2	P-1	15	P-8	85	WS700	10	VC-10	10	9.6	0	90.4		5.0	2.1	0				A
	3	P-2	50	P-7	50	WS700	10	VC-10	10	77.5	0	22.5		0	2.3	0				A
	4	P-5	100	—	0	WS700	7	VC-10	300	64.8	23.9	11.3		0	1.5	0				A
	5	P-5	100	—	0	WS700	7	VC-10	300	64.8	23.9	11.3		0	1.5	0				B
	6	P-6	100	—	0	WS500	10	VC-10	5	25.0	0	75.0		0	0.2	0				A

* 樹脂層における質量%

** A：二軸延伸PETフィルム、B：縦延伸PETフィルム（水性塗剤塗布後に横延伸）

[0109]

[表5]

		離型シートの特性												連続操業性	
		耐ブロッキング性	アクリル系粘着剤						動摩擦係数	Hz (%)	フィルター交換回数(回)	評価
			25℃		25℃-24時間経過後		70℃-24時間経過後					
			剥離強度 (N/cm)	残留接着率 (%)	剥離強度 (N/cm)	残留接着率 (%)	剥離強度 (N/cm)	残留接着率 (%)				
実施例	20	○	0.07	97	0.07	97	0.20	95	0.30	3.2	—	○
	21	○	0.07	96	0.07	96	0.18	94	0.29	2.6	0	○
	22	○	0.11	98	0.11	97	0.18	92	0.28	3.7	0	○
	23	○	0.10	96	0.13	96	0.36	90	0.27	4.0	0	○
	24	○	0.10	94	0.12	93	0.31	90	0.29	3.6	0	○
	25	○	0.05	98	0.06	97	0.16	94	0.41	3.4	0	○
	26	○	0.06	96	0.07	95	0.34	93	0.44	2.6	0	○
	27	○	0.43	98	0.44	98	0.52	96	0.29	3.8	0	○
	28	○	0.43	100	0.45	99	0.54	96	0.31	2.8	0	○
	29	○	0.07	98	0.08	97	0.14	94	0.29	3.4	—	—
	30	○	0.08	99	0.08	99	0.15	96	0.27	3.3	—	—
比較例	1	○	0.06	97	0.08	96	0.15	92	0.57	3.2	—	—
	2	○	0.79	98	0.83	97	1.14	95	0.42	3.5	—	—
	3	○	1.10	95	1.26	94	1.95	92	0.52	3.7	—	—
	4	○	3.02	91	3.15	89	3.54	82	0.47	4.2	—	—
	5	○	2.32	92	2.41	90	2.63	84	0.45	8.5	8	×
	6	○	0.10	98	0.11	98	0.15	96	0.62	3.5	—	—

[0110] 実施例１～３０で得られた離型シートは、樹脂層の動摩擦係数が０．５０以下であり、動摩擦係数が低く、また、アクリル系粘着剤との２５℃の剥離強度が０．５Ｎ／ｃｍ以下であり、離型性に優れており、さらに、熱がかかった後の離型性にも優れていた。また、剥離した粘着材料は、残留接着率を高く保っていた。

樹脂層において、（メタ）アクリル酸エステル成分の含有量が特に好ましい範囲であり、重合体が２種類含まれている実施例の離型シートは、動摩擦係数が小さい値となった。また、樹脂層において、ケン化度がより好ましい範囲のポリビニルアルコールを含む離型シートは、連続操業性に優れていた。

一方、比較例１、６の離型シートは、動摩擦係数が高く、生産性が劣って

いた。

比較例２～５の離型シートは、樹脂層におけるα－オレフィン成分／エチレン成分の質量比が本発明で規定する範囲を外れるため、いずれも離型性に劣っていた。

請求の範囲

[請求項1] 基材上に樹脂層を設けてなる離型シートであって、

樹脂層が、オレフィン成分と不飽和カルボン酸成分とを共重合成分として含有する１種以上の重合体を含有し、

オレフィン成分が、α－オレフィン成分とエチレン成分とを含有し、

α－オレフィン成分とエチレン成分との質量比（α－オレフィン成分／エチレン成分）が、樹脂層において、１０／９０～６０／４０であり、

樹脂層面と基材面とを重ね合わせた際の動摩擦係数が０．５０以下であり、

アクリル系粘着剤層を有する樹脂テープの前記粘着剤層を離型シートの樹脂層表面に貼り付けることで得られた試料を、２５℃にて、剥離角度１８０度、剥離速度３００ｍｍ／分の条件で測定したときの粘着剤層と樹脂層との剥離強度が０．５Ｎ／ｃｍ以下であることを特徴とする離型シート。

[請求項2] 重合体が、（メタ）アクリル酸エステル成分を共重合成分として含有することを特徴とする請求項１に記載の離型シート。

[請求項3] 樹脂層における（メタ）アクリル酸エステル成分の含有量が０．１～１５質量％であることを特徴とする請求項２に記載の離型シート。

[請求項4] 樹脂層における不飽和カルボン酸成分の含有量が０．１～１５質量％である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] 樹脂層が、オキサゾリン化合物および／またはカルボジイミド化合物からなる架橋剤を含有し、樹脂層における架橋剤の含有量が、重合体１００質量部に対して、０．１～５０質量部であることを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載の離型シート。

[請求項6] 樹脂層が、ポリビニルアルコールを含有し、樹脂層におけるポリビニルアルコールの含有量が、重合体１００質量部に対して、０．１～

１０００質量部であ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] ポリビニルアルコールのケン化度が、９９ｍｏｌ％以下であることを特徴とする請求項６に記載の離型シート。

[請求項8] 請求項１に記載の離型シートを製造するための方法であって、酸変性α－オレフィン／エチレン共重合体からなる重合体（Ａ）と酸変性ポリエチレン樹脂からなる重合体（Ｂ）と水性媒体とを含む重合体含有液状物を基材上に塗布して樹脂層を形成することを特徴とする離型シートの製造方法。

[請求項9] 酸変性α－オレフィン／エチレン共重合体からなる重合体（Ａ）におけるα－オレフィン成分とエチレン成分の質量比（α－オレフィン成分／エチレン成分）が、４０／６０～８０／２０（ただし、４０／６０を除く）であることを特徴とする請求項８に記載の離型シートの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/031875

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. B32B27/00(2006.01)i, B32B7/06(2006.01)i, B32B27/26(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, B32B27/32(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, C09J7/40(2018.01)i, C09J133/00(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)
Int. Cl. B32B27/00, B32B7/06, B32B27/26, B32B27/30, B32B27/32, C08J7/04, C09J7/40, C09J133/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2016-203570 A (UNITIKA LTD.) 08 December 2016, claims 1-3, paragraphs [0009], [0050], table 1 (Family: none)	1-7 8-9
Y A	JP 2008-248455 A (LINTEC CORP.) 16 October 2008, paragraph [0017] (Family: none)	1-7 8-9
Y A	JP 2017-500220 A (KOLON INDUSTRIES, INC.) 05 January 2017, paragraphs [0037]-[0041] & US 2016/0237287 A1, paragraphs [0050]-[0054] & WO 2015/047014 A1 & EP 3053969 A1 & KR 10-2015-0037634 A & CN 105637042 A	1-7 8-9

☒ 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	Date of mailing of the international search report
26.09.2018	09.10.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/031875

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2014/109340 A1 (UNITIKA LTD.) 17 July 2014, claim 1, paragraph [0023] & US 2015/0322278 A1, claims, paragraphs [0054]-[0056] & EP 2944463 A1 & CN 104768759 A & KR 10-2015-0105943 A	2-3 8-9
A	WO 2015/186733 A1 (UNITIKA LTD.) 10 December 2015, entire text (Family: none)	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０３１８７５

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, B32B7/06(2006.01)i, B32B27/26(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, B32B27/32(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, C09J7/40(2018.01)i, C09J133/00(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.　B32B27/00, B32B7/06, B32B27/26, B32B27/30, B32B27/32, C08J7/04, C09J7/40, C09J133/00

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	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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）

DWPI (Derwent Innovation)

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
Y	JP 2016-203570 A（ユニチカ株式会社）2016.12.08,	1-7
A	請求項１～３、［００００９］［００５０］、表１（ファミリーなし）	8-9
Y	JP 2008-248455 A（リンテック株式会社）2008.10.16,	1-7
A	［００１７］（ファミリーなし）	8-9

☑　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	国際調査報告の発送日
２６．０９．２０１８	０９．１０．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｓ　５２７９
團野　克也
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

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
Y	JP 2017-500220 A（コーロン　インダストリーズ　インク）	1-7
A	2017.01.05, ［００３７］～［００４１］ & US 2016/0237287 A1 ([0050]-[0054]) & WO 2015/047014 A1 & EP 3053969 A1 & KR 10-2015-0037634 A & CN 105637042 A	8-9
Y	WO 2014/109340 A1（ユニチカ株式会社）2014.07.17,	2-3
A	請求項１、［００２３］ & US 2015/0322278 A1 (Claim1,[0054]-[0056]) & EP 2944463 A1 & CN 104768759 A & KR 10-2015-0105943 A	8-9
A	WO 2015/186733 A1（ユニチカ株式会社）2015.12.10, 全文（ファミリーなし）	1-9