(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
2024年2月8日(08.02.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/029346 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01) *C09J 7/40* (2018.01)
C09J 7/38 (2018.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/026510

(22) 国際出願日： 2023年7月20日(20.07.2023)

(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 2022-125548 2022年8月5日(05.08.2022) JP
特願 2023-015451 2023年2月3日(03.02.2023) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(**MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 吉田 碧衣(**YOSHIDA, Aoi**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 東條 好晃(**TOJO, Yoshiaki**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 林崎 恵一(**HAYASHIZAKI, Keiichi**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 大関 陽介(**OSEKI, Yousuke**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 太朗(**SUZUKI, Taro**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 田口 昌浩，外(**TAGUCHI, Masahiro** et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 虎ノ門ＥＳビル８階 ダイヤ特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** RELEASE FILM

(54) 発明の名称： 離型フィルム

(57) **Abstract:** A release film comprising a resin layer (A) on one surface of a base material film, and comprising a resin layer (B) on the other surface of the base material film, the resin layer (A) containing a silicone-resin-based release agent and having a thickness of 0.2-2.0 μm, and the resin layer (B) containing a non-silicone-resin-based release agent. The present invention makes it possible to provide a release film and a release laminate in which the peel characteristics of release layers does not readily change due to blocking even while ultra-easy peeling is realized with respect to various adhesive agents.

(57) 要約：基材フィルムの一方の面に樹脂層（Ａ）を備え、他方の面に樹脂層（Ｂ）を備えた離型フィルムであり、前記樹脂層（Ａ）は、シリコーン樹脂系離型剤を含み、厚みが０．２～２．０μｍであり、前記樹脂層（Ｂ）は、非シリコーン樹脂系離型剤を含む、離型フィルムである。 各種の粘着剤に対し超軽剥離性を実現しながらも、ブロッキングにより離型層の剥離特性が変化しにくい離型フィルム、及びフィルム積層体を提供することができる。

WO 2024/029346 A1

明　細　書

発明の名称 ： 離型フィルム

技術分野

[0001]　本発明は、離型フィルム、粘着シート及び粘着シートの使用方法に関するものである。

背景技術

[0002]　従来、ポリエステルフィルムを基材とする離型フィルムは、機械的強度、寸法安定性、耐薬品性、光学特性等に優れた特性を有し、コストパフォーマンスに優れるため、各種用途に使用されている。例えば、液晶ディスプレイ（以下、ＬＣＤと略記する。）用偏光板、位相差板製造用、プラズマディスプレイパネル（以下、ＰＤＰと略記する。）構成部材製造用、有機エレクトロルミネッセンス（以下、有機ＥＬと略記する。）構成部材製造用等、各種ディスプレイ構成部材製造用等、各種光学用途等に使用されている。

[0003]　近年、粘着剤層を使用する用途においては、特に従来以上に耐久性が必要とされる場合がある。例えば、自動車内部に搭載されるタッチパネルの構成部材接着用として粘着層を用いる場合、当該用途においては、屋外での使用であるがゆえに、夏場の高温雰囲気下、あるいは冬場の低温環境下に晒されても、部材間同士が強固に接着していることが必要とされる。そのため、粘着層自体の耐久性向上に伴い、従来よりも粘着層自体の粘着力がさらに強くなる傾向にあった。したがって、従来、汎用的に使用していた軽剥離タイプの離型フィルムは、粘着層から剥離する際に剥離困難になることがあり、さらなる軽剥離化が要求されている。

また、近年の粘着剤のトレンドとして、段差吸収性がさらに良好となる点で、低弾性率の粘着層が嗜好される傾向にある。低弾性率の粘着層に対応する場合、離型フィルム剥離時に粘着層表面が変形しやすく、糸引き現象が発生する場合がある。そのため、離型フィルムには更なる軽剥離化、いわゆる、超軽剥離化が必要とされる。

[0004] 離型フィルムの超軽剥離化対策として、離型層の厚みを厚くして、軽剥離化しようとする方法があるが、この方法であると、使用する離型剤の種類によっては、離型層由来の移行成分が粘着剤層表面に転着し、所望する粘着力を得るのが困難になる場合がある。

[0005] 一方、離型層からの移行性を抑えるために、移行性の少ない離型剤を用いた場合には、粘着剤層表面への移行成分の転着は低減するが、離型層を厚く塗った場合に離型層表面の滑り性が悪く、ロール状にフィルムを巻き取った際に、フィルム同士がブロッキングし、フィルムにより圧力が加わるロールの下巻き部分で、離型層の剥離力が重くなったり、離型層表面の外観が悪化したりする課題がある。この課題を解決するために、離型層中に微粒子を含有させ離型フィルムのブロッキングを防止する方法が検討されている。（特許文献１、２）。

[0006] また、別の検討として、フィルムの離型層を設ける面とは反対側の表面に、粒子を含有する樹脂層を設ける提案がなされている（特許文献３）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２００４－２５５７０４号公報

特許文献2：特開２０１７－６１０８１号公報

特許文献3：特開２０１６－１６５８２５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、離型層中に微粒子を含有させると、ブロッキングは防止できる反面、微粒子を安定して離型層表面に存在させることが難しく、離型層自体も脆くなり、粒子の脱落などに伴い、離型層の剥離特性が変化、安定した剥離力を得ることが困難な場合がある。

[0009] また、離型層を設ける面とは反対側の表面に、粒子を含有する樹脂層を設ける場合、ブロッキングは防止できるが、凹凸形成の程度によっては、フィ

ルムロール形成時に離型層に、樹脂層に含有する粒子の凹凸が転写し、離型層の剥離特性が変化し、安定した剥離力を得ることが困難な場合がある。

本発明は上記実状に鑑みなされたものであって、その解決課題は、各種の粘着剤に対し超軽剥離性を実現しながらも、ブロッキングにより離型層の剥離特性が変化しにくい離型フィルム、及びフィルム積層体を提供することにある。

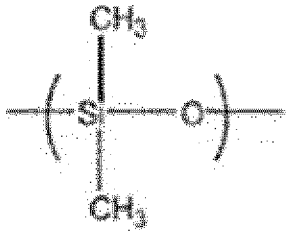
課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記実状に鑑み、鋭意検討した結果、特定の構成からなる離型フィルムを用いることにより、上記課題が解決されることを見いだし、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、以下の［１］～［２８］を提供するものである。

［１］基材フィルムの一方の面に樹脂層（Ａ）を備え、他方の面に樹脂層（Ｂ）を備えた離型フィルムであり、前記樹脂層（Ａ）は、シリコーン樹脂系離型剤を含み、厚みが０．２～２．０μｍであり、前記樹脂層（Ｂ）は、非シリコーン樹脂系離型剤を含む、離型フィルム。

［２］基材フィルムの少なくとも片面側に樹脂層（Ａ）を備え、前記樹脂層（Ａ）が、硬化型シリコーン樹脂および軽剥離化剤を含む樹脂層組成物の硬化物であり、前記軽剥離化剤が下記式（Ｉ）で示されるジメチルシロキサン骨格（ＤＭ）および下記式（II）で示されるメチルフェニルシロキサン骨格（ＭＰ）を有し、厚みが０．２～１．５μｍである、離型フィルム。

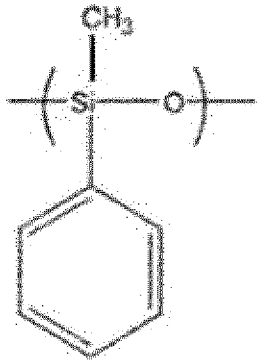
[化1]



・・・ (I)

ジメチルシロキサン骨格（DM）

[化2]



・・・(II)

メチルフェニルシロキサン骨格（MP）

［３］前記樹脂層（Ａ）を設ける面とは反対側のフィルム表面の最大断面高さ（Ｒｔ）が、２．０μｍ以下である、上記［２］に記載の離型フィルム。

［４］前記基材フィルムの前記樹脂層（Ａ）が設けられる面とは反対側の面が、平均粒径１～６μｍの粒子を０．４～１．０質量％含有するポリエステル層を備える、上記［２］または［３］に記載の離型フィルム。

［５］前記軽剥離化剤の質量平均分子量が１万以上１０万以下である、上記［２］～［４］のいずれかに記載の離型フィルム。

［６］前記樹脂層（Ａ）のナノインデンター装置を用いて測定した、２５℃における弾性率が５００ＭＰａ以下である、上記[１]～［５］のいずれかに記載の離型フィルム。

［７］前記非シリコーン樹脂系離型剤がワックス、長鎖アルキル基含有化合物、フッ素化合物の群から選択される少なくとも１種である、上記[１]または［６］に記載の離型フィルム。

［８］前記樹脂層（Ｂ）の不揮発成分中における、離型剤の含有量が１０～７０質量％である、上記[１]、［６］または［７］に記載の離型フィルム。

［９］前記樹脂層（Ｂ）が粒子を実質的に含有しない、上記［１］及び［６］～［８］のいずれかに記載の離型フィルム。

［１０］下記評価方法で測定した、樹脂層（Ａ）の常態剥離力が５ｇ／２５ｍｍ以下である、上記[１]～［９］のいずれかに記載の離型フィルム。

＜評価方法＞

前記離型フィルムの樹脂層（Ａ）面にアクリル系粘着テープ（Ｔｅｓａ製の「Ｎｏ．７４７５」）を貼り付けた後、２５ｍｍ×１５０ｍｍのサイズにカットし、室温にて１時間放置する。剥離力は引張速度０．３ｍ／ｍｉｎの条件下で１８０°で剥離を行う。

［１１］前記樹脂層（Ａ）あるいは樹脂層（Ｂ）の少なくとも一方の層と前記基材フィルムとの間に下引き層を備える、上記［１］及び［６］～［１０］のいずれかに記載の離型フィルム。

［１２］前記下引き層が帯電防止層である、上記［１１］に記載の離型フィルム。

［１３］前記下引き層が下記化合物（Ａ）～（Ｃ）を含有する、上記［１１］又は［１２］に記載の離型フィルム。

（Ａ）チオフェンまたはチオフェン誘導体からなる化合物に、他の陰イオン化合物によりドーピングされた重合体、またはチオフェンまたはチオフェン誘導体からなる化合物中に陰イオン基を持ち自己ドープされた重合体

（Ｂ）ポリヒドロキシ化合物

（Ｃ）ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、及びアクリル樹脂からなる群から選ばれる１種以上の化合物

[１４]前記樹脂層（Ａ）あるいは樹脂層（Ｂ）の少なくとも一方の表面の表面固有抵抗率が1×10^{12}Ω／□以下である、上記［１］及び［６］～［１３］のいずれかに記載の離型フィルム。

[１５]前記基材フィルムがポリエステルフィルムである、上記［１］～［１４］のいずれかに記載の離型フィルム。

[１６]前記ポリエステルフィルムが三層構成である、上記[１５]に記載の離型フィルム。

[１７]以下の方法で評価した前記樹脂層（Ａ）のプレス後重剥離化率が１００％以下である、上記[１]～［１６］のいずれかに記載の離型フィルム。

＜評価方法＞

前記樹脂層（Ａ）面にアクリル系粘着テープ（Ｔｅｓａ製の「Ｎｏ．７４７５」）を貼り付けた後、２５ｍｍ×１５０ｍｍのサイズにカットし、室温にて１時間放置する。引張速度０．３ｍ／ｍｉｎの条件下で１８０°で剥離した剥離力を（Ｆ１）とする。

次に、前記樹脂層（Ａ）面に接触するように積層し、温度４０℃、湿度９０％ＲＨ、荷重１ＭＰａで２０時間プレス処理を行う。処理後の前記樹脂層（Ａ）面に、アクリル系粘着テープ（Ｔｅｓａ製の「Ｎｏ．７４７５」）を貼り付けた後、２５ｍｍ×１５０ｍｍのサイズにカットし、室温にて１時間放置する。引張速度０．３ｍ／ｍｉｎの条件下で１８０°で剥離した剥離力を（Ｆ２）とする。

次式によってプレス後重剥離化率を求める。

プレス後重剥離化率（％）＝（Ｆ２－Ｆ１）／Ｆ１×１００

[１８]前記樹脂層（Ａ）面の中心線平均粗さ（Ｒａ（Ａ））が３０ｎｍ以下である、上記[１]～［１７］のいずれかに記載の離型フィルム。

[１９]前記樹脂層（Ｂ）面の中心線平均粗さ（Ｒａ（Ｂ））が６０ｎｍ以下である、上記[１]または［６］～［１８］のいずれかに記載の離型フィルム。

[２０]上記［１］～［１９］の何れかに記載の離型フィルムと、粘着層を介して、他の離型フィルムを備えた、粘着シート。

[２１]前記粘着層がアクリル系粘着剤組成物から形成される、上記［２０］に記載の粘着シート。

［２２］前記粘着層の弾性率（２５℃）が６．０ＭＰａ以下である、上記[２０]又は［２１］に記載の粘着シート。

［２３］前記粘着層が２－エチルヘキシルアクリレートおよび／またはブチルアクリレートを含む、上記［２０］～［２２］のいずれかに記載の粘着シート。

［２４］光学用透明粘着シート用である、上記［２０］～［２３］のいずれかに記載の粘着シート。

［２５］ディスプレイ用である、上記［１］～［１９］のいずれかに記載の離型フィルム。

［２６］フォルダブルディスプレイ用である、上記［１］～［１９］のいずれかに記載の離型フィルム。

［２７］上記［２０］～［２３]のいずれかに記載の粘着シートにおいて、前記他の離型フィルムを剥がした後、露出する粘着層表面を光学部材に貼り合わせる、粘着シートの使用方法。

[２８]前記光学部材が偏光板またはタッチセンサーである、上記［２７］に記載の粘着シートの使用方法。

発明の効果

[0011] 本発明の離型フィルムによれば、各種の粘着剤に対し超軽剥離性を実現しながらも、ブロッキングにより離型層の剥離特性が変化しにくい離型フィルム、及びフィルム積層体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施形態の一例について詳細に説明する。ただし、本発明は次に説明する実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、任意に変形して実施することができる。

[0013] ＜＜＜離型フィルム＞＞＞

本発明の実施形態の一例に係る離型フィルム（以下、「本離型フィルム」と称することがある。）は、基材フィルムの一方の面に樹脂層（Ａ）を備え、他方の面に樹脂層（Ｂ）を備えた離型フィルムである。離型フィルムは、巻き取られたロール状の離型フィルム（離型フィルムロール）とされ、離型フィルムロールの形態で保管などされるのがよい。その場合、離型層（Ａ）はロールの内側および外側のどちら側に配置してもよい。

[0014] 本離型フィルムにおいて、一方の面の樹脂層（Ａ）は、シリコーン樹脂系離型剤を含むことが特徴である。樹脂層（Ａ）の厚みは０．２～２．０μｍであり、ナノインデンター装置を用いて測定した、樹脂層（Ａ）の２５℃における弾性率は５００ＭＰａ以下であることが好ましい。また、もう一方の

フィルム表面の樹脂層（Ｂ）は、非シリコーン樹脂系離型剤を含むことを特徴とする。

以上の構成を有する離型フィルムは、ロール状とされると、樹脂層（Ａ）の面が、樹脂層（Ｂ）の面と重ね合わされるが、その際、樹脂層（Ｂ）により樹脂層（Ａ）表面への密着によるダメージを軽減して、ブロッキングを抑制し、よりフィルムに圧力が加わるロールの下巻き部分での樹脂層（Ａ）の重剥離化および表面の外観の悪化を防ぐことができる。また、樹脂層（Ａ）は、超軽剥離性を実現しながらも、粒子を実質的に含有しないことで基材フィルムに対する密着性も良好で、さらには粒子脱落もないため粘着テープ等への移行性を低減することもできる。

[0015] ＜＜基材フィルム＞＞

本離型フィルムにおける基材フィルムは、フィルム状を呈するものであれば、その材料を特に限定するものではない。例えば、紙製、樹脂製、金属製などであってもよい。これらの中でも、機械的強度および柔軟性の観点から、樹脂製であることが好ましい。

樹脂製の基材フィルムとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリアミド、ポリイミドなどの高分子を膜状に形成したフィルムを挙げることができる。また、フィルム化が可能であれば、これらの材料を混合したもの（ポリマーブレンド）や構成単位を複合化したもの（共重合体）であっても構わない。

上記例示したフィルムの中でも、耐熱性、平面性、光学特性、強度などの物性が優れている点から、ポリエステルフィルムであることが特に好ましい。

[0016] ＜ポリエステルフィルム＞

本発明の積層フィルムを構成するポリエステルフィルムは単層構成であっても多層構成であってもよく、２層、３層構成以外にも本発明の要旨を越えない限り、４層またはそれ以上の多層であってもよく、特に限定されるもの

ではない。本発明においては、少なくとも３層構成からなるポリエステルフィルムであることが好ましい。また、ポリエステルフィルムとしては二軸延伸ポリエステルフィルムが、薄膜化や寸法安定性の点などから好ましい。

[0017] 本発明において使用するポリエステルは、ホモポリエステルであっても共重合ポリエステルであってもよい。ホモポリエステルからなる場合、芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールとを重縮合させて得られるものが好ましい。芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸などが挙げられ、脂肪族グリコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、１，４－シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。代表的なポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート等が例示される。一方、共重合ポリエステルのジカルボン酸成分としては、イソフタル酸、フタル酸、テレフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、オキシカルボン酸（例えば、ｐ－オキシ安息香酸など）等の一種または二種以上が挙げられ、グリコール成分としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、４－シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール等の１種または２種以上が挙げられる。

[0018] 共重合ポリエステルからなる場合、ジカルボン酸成分と、グリコール成分とを重縮合させて得られるものが挙げられる。ジカルボン酸成分としては、イソフタル酸、フタル酸、テレフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、オキシカルボン酸（例えば、ｐ－オキシ安息香酸など）等の一種または二種以上が挙げられ、グリコール成分としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、４－シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール等の１種または２種以上が挙げられる。共重合ポリエステルは、ジカルボン酸成分とグリコール成分の合計に対して、３０モル％以下の第三成分を含有した共重合体であることが好ましい。

なお、主成分樹脂とは、本ポリエステルフィルムを構成する樹脂の中で最

も質量割合の大きい樹脂の意味であり、本ポリエステルフィルムを構成する樹脂の５０質量％以上、或いは７５質量％以上、或いは９０質量％以上、或いは１００質量％を占める場合である。

[0019] 上記ポリエステルフィルムの重合触媒としては、特に制限はなく、従来公知の化合物を使用することができ、例えば、アンチモン化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物、マンガン化合物、アルミニウム化合物、マグネシウム化合物、カルシウム化合物等が挙げられる。この中でも、触媒活性が高く、少量で重合を行うことが可能であり、フィルム中に残留する金属量が少なくフィルムの輝度が高くなることから、チタン化合物やゲルマニウム化合物が好ましい。また、ゲルマニウム化合物は高価であることから、チタン化合物が更に好ましい。

[0020] チタン化合物を用いたポリエステルの場合、チタン元素含有量は、好ましくは５０ｐｐｍ以下、より好ましくは１～２０ｐｐｍ、更に好ましくは２～１０ｐｐｍの範囲である。チタン化合物の含有量が多すぎる場合は、ポリエステルを溶融押出する工程でポリエステルの劣化が促進され黄色味が強いフィルムとなる場合がある。また、含有量が少なすぎる場合は、重合効率が悪くコストアップや十分な強度を有するフィルムが得られない場合がある。

また、チタン化合物によるポリエステルを用いる場合、溶融押出する工程での劣化抑制の目的で、チタン化合物の活性を下げるためにリン化合物を使用することが好ましい。リン化合物としては、ポリエステルの生産性や熱安定性を考慮すると正リン酸が好ましい。リン元素含有量は、溶融押出するポリエステル量に対して、好ましくは１～３００質量ｐｐｍ、より好ましくは３～２００質量ｐｐｍ、さらに好ましくは５～１００質量ｐｐｍの範囲である。リン化合物の含有量が上記上限値以下であると、ゲル化や異物の原因となることがなく、また、上記下限値以上であると、チタン化合物の活性を十分に下げることができ、着色を抑制できて、黄色味のあるフィルムとなることがない。

[0021] オリゴマー成分の析出量を抑えるために、オリゴマー成分の含有量が少な

いポリエステルを原料としてフィルムを製造してもよい。オリゴマー成分の含有量が少ないポリエステルの製造方法としては、種々公知の方法を用いることができ、例えばポリエステル製造後に固相重合する方法等が挙げられる。

[0022] また、ポリエステルフィルムを３層以上の構成とし、ポリエステルフィルムの最外層を、オリゴマー成分の含有量が少ないポリエステル原料を用いた層とすることで、オリゴマー成分の析出量を抑えてもよい。また、ポリエスエルは、エステル化もしくはエステル交換反応をした後に、さらに反応温度を高くして減圧下で溶融重縮合して得てもよい。

[0023] ポリエステルフィルム中にはフィルムの耐候性の向上、被着体（例えば液晶）などの劣化防止のために、紫外線吸収剤を含有させることも可能である。紫外線吸収剤は、紫外線を吸収する化合物で、ポリエステルフィルムの製造工程で付加される熱に耐えうるものであれば特に限定されない。

[0024] 紫外線吸収剤としては、有機系紫外線吸収剤と無機系紫外線吸収剤があるが、透明性の観点から有機系紫外線吸収剤が好ましい。有機系紫外線吸収剤としては、特に限定されないが、例えば、環状イミノエステル系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系などが挙げられる。耐久性の観点からは環状イミノエステル系、ベンゾトリアゾール系がより好ましい。また、紫外線吸収剤を２種類以上併用して用いることも可能である。

[0025] ポリエステルフィルムのポリエステル層中には、易滑性の付与および各工程での傷発生防止を主たる目的として、粒子を配合することも可能である。粒子を配合する場合、配合する粒子の種類は、易滑性付与可能な粒子であれば特に限定されるものではなく、具体例としては、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、カオリン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン等の無機粒子、アクリル樹脂、スチレン樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等の有機粒子等が挙げられる。さらに、ポリエステル製造工程中、触媒等の金属化合物の一部を

沈殿、微分散させた析出粒子を用いることもできる。これらの中でも特に少量で効果が出やすいという点でシリカ粒子や炭酸カルシウム粒子が好ましい。

[0026] また、粒子の平均粒径は、好ましくは０．０１～５μｍの範囲、より好ましくは０．０３～４μｍ、さらに好ましくは０．０５～３．０μｍ範囲である。平均粒径が上記上限以下であると、フィルムのヘーズが低く抑えられ、かつフィルムの滑り性を備えたフィルムとなる。

[0027] さらにポリエステルフィルムのポリエステル層中の粒子含有量は、好ましくは５質量％以下、より好ましくは０．００１～３質量％の範囲であり、さらに好ましくは０．０１～１質量％、特に好ましくは０．０５～０．５質量％である。粒子がない場合、あるいは少ない場合は、フィルムの透明性が高くなり良好なフィルムとなるが、滑り性が低下することを防止するため、塗布層中に粒子を入れることにより滑り性を向上させる等の工夫が必要な場合がある。また、粒子含有量が上記上限値以下であると、ヘーズが高くなることがなく、十分なフィルムの透明性を確保できる。

[0028] 使用する粒子の形状に関しても特に限定されるわけではなく、球状、塊状、棒状、扁平状等のいずれを用いることもでき、その硬度、比重、色等についても特に制限はない。これら一連の粒子は、必要に応じて２種類以上を併用してもよい。

[0029] ポリエステル層中に粒子を添加する方法としては、特に限定されるものではなく、従来公知の方法を採用しうる。例えば、各層を構成するポリエステルを製造する任意の段階において添加することができるが、好ましくはエステル化もしくはエステル交換反応終了後、添加するのがよい。

[0030] ポリエステルフィルムは、二層以上の多層構成としてもよいが、三層構成のポリエステルフィルムが好ましい。三層構成とすると、後述する通り、両表面におけるポリエステル層（表層）に粒子を含有させ、中間層において粒子を含有させなくてもよい。したがって、滑り性や耐ブロッキング性などを高めながらも、ポリエステルフィルムの透明性を高めることもできる。なお

、各層を構成するポリエステルは、上記で説明したとおりである。

[0031] また、ポリエステルフィルムが二層以上の多層構成の場合、離型層が設けられる面とは反対側の面（反離型面）におけるポリエステル層（典型的には、離型層を設けない側のポリエステル層）中に用いる粒子の平均粒径は、１～６μｍが好ましく、より好ましくは２～５μｍ、その中でも特に好ましくは３～５μｍの範囲である。また、該ポリエステル層における粒子の含有量は、例えば、０．０３～１．０質量％、好ましくは０．３～１．０質量％、より好ましくは０．４～１．０質量％、その中でも特に０．４～０．８質量％が好ましい。前記平均粒径および添加量を同時に満足することにより、反離型面は、最大断面高さ（Ｒｔ）が大きくなり、適度な凹凸形状を有し、離型フィルムは、耐ブロッキング防止性と離型性との両立が可能となる。

また、ポリエステルフィルムが単層で構成される場合でも、その単層のポリエステル層は、耐ブロッキング防止性と離型性の観点から、粒子を含有するよく、その粒子の平均粒径と粒子添加量の範囲を上記のようにするとよい。

[0032] ２層又はそれ以上のポリエステルフィルムにおいては、離型層が設けられる面のポリエステル層（表層）は、粒子を含有してもよいし、粒子を含有しなくてもよいが、滑り性などの観点から、粒子を含有することが好ましい。離型層が設けられる面のポリエステル層（表層）において粒子含有量（質量％）は、離型層が設けられる面とは反対側の面（反離型面）のポリエステル層における粒子含有量（質量％）よりも少ないことが好ましい。具体的には、離型層が設けられる面のポリエステル層における粒子含有量（質量％）は、好ましくは０．００１～０．８質量％の範囲であり、より好ましくは０．０１～０．５質量％、さらに好ましくは０．０２～０．２質量％である。

[0033] なお、本発明におけるポリエステルフィルム中には、上述の粒子以外に必要に応じて従来公知の紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、熱安定剤、潤滑剤、染料、顔料等を添加することができる。

[0034] 本発明におけるポリエステルフィルムの厚みは、フィルムとして製膜可能

な範囲であれば特に限定されるものではないが、好ましくは１０～３００μｍ、より好ましくは１５～２００μｍ、更に好ましくは２５～１２５μｍ、最も好ましくは３８～７５μｍある。

[0035] ＜ポリエステルフィルムの製造方法＞

次にポリエステルフィルムの製造例について具体的に説明するが、以下の製造例に何ら限定されるものではない。例えば、二軸延伸ポリエステルフィルムを製造する場合、まず先に述べたポリエステル原料を、押出機を用いてダイから溶融押し出しし、溶融シートを冷却ロールで冷却固化して未延伸シートを得る。この場合、シートの平面性を向上させるためシートと回転冷却ドラムとの密着性を高めることが好ましく、静電印加密着法や液体塗布密着法が好ましく採用される。次に得られた未延伸シートを一方向にロールまたはテンター方式の延伸機により延伸する。延伸温度は、通常７０～１２０℃、好ましくは８０～１１０℃であり、延伸倍率は通常２．５～７倍、好ましくは３．０～６倍である。次いで、一段目の延伸方向と直交する方向に、通常７０～１７０℃で、延伸倍率は通常２．５～７倍、好ましくは３．０～６倍で延伸する。引き続き１８０～２７０℃の温度で緊張下または３０％以内の弛緩下で熱処理を行い、二軸配向フィルムを得る方法が挙げられる。上記の延伸においては、一方向の延伸を２段階以上で行う方法を採用することもできる。その場合、最終的に二方向の延伸倍率がそれぞれ上記範囲となるように行うのが好ましい。

[0036] また、ポリエステルフィルムの製造に関しては同時二軸延伸法を採用することもできる。同時二軸延伸法は、前記の未延伸シートを通常７０～１２０℃、好ましくは８０～１１０℃で温度コントロールされた状態で機械方向及び幅方向に同時に延伸し配向させる方法であり、延伸倍率としては、面積倍率で通常４～５０倍、好ましくは７～３５倍、より好ましくは１０～２５倍である。そして、引き続き、１７０～２７０℃の温度で緊張下又は３０％以内の弛緩下で熱処理を行い、延伸配向フィルムを得る。上述の延伸方式を採用する同時二軸延伸装置に関しては、スクリュー方式、パンタグラフ方式、

リニアー駆動方式等、従来公知の延伸方式を採用することができる。

[0037] ＜＜樹脂層（Ａ）＞＞

次に本発明における離型フィルムを構成する樹脂層（Ａ）の形成について説明する。

[0038] 樹脂層（Ａ）は、硬化型シリコーン樹脂を主成分樹脂とする樹脂層（Ａ）組成物が硬化してなる層であり、上記した基材フィルムの少なくとも片面側に配置される。樹脂層（Ａ）層は、樹脂層（Ａ）組成物が硬化してなる硬化物を含有する離型層であるとも言うことができる。

[0039] なお、上記「主成分樹脂」とは、本樹脂層（Ａ）組成物を構成する樹脂の中で最も質量割合の大きい樹脂の意味であり、本樹脂層（Ａ）組成物を構成する樹脂の５０質量％以上、或いは７５質量％以上、或いは９０質量％以上、或いは１００質量％を占める場合が想定される。

[0040] 本発明における樹脂層（Ａ）は、硬化型シリコーン樹脂を含有することが好ましい。

[0041] 硬化型シリコーン樹脂としては、硬化型シリコーン樹脂を主成分とする樹脂でもよいし、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂等の有機樹脂とのグラフト重合等による変性シリコーン等を使用してもよい。また粘着層がシリコーン粘着剤などである場合はフルオロシリコーン樹脂等を含有することが好ましい。

[0042] 硬化型シリコーン樹脂の種類としては、付加型・縮合型等の熱硬化型や、紫外線硬化型等の電子線硬化型等、既存の何れの硬化反応タイプでも用いることができ、また複数種類の硬化型シリコーン樹脂を併用して使用してもよい。さらに樹脂層（Ａ）を形成する際の硬化型シリコーン樹脂の塗工形態にも特に制限は無く、有機溶剤に溶解している形態、無溶剤の形態、水系エマルジョンの形態の何れであってもよい。

[0043] 無溶剤型の硬化型シリコーンは、溶剤に希釈せずとも塗工できる粘度のシリコーンであり、短いポリシロキサン鎖よりなっており、比較的低分子量のシリコーン樹脂である。

一方、溶剤型の硬化型シリコーンとは、溶剤に希釈しなければ塗工できない程度に粘度の高いシリコーン樹脂であり、無溶剤型の硬化型シリコーンに比べると、比較的高い分子量を有するシリコーンである。

基材フィルムへの密着性が良好となり、且つ、コートムラがない均一なコート外観、且つ、樹脂層（Ａ）の厚みの調整もし易いという観点から、溶剤型硬化型シリコーンであるのが好ましい。

[0044] 本発明で用いるシリコーン樹脂の種類には制限はないが、軽剥離性特性等優れた離型特性の観点から本発明においてはアルケニル基を含む硬化型シリコーン樹脂の使用が好ましい。アルケニル基を含む硬化型シリコーン樹脂は、ジオルガノポリシロキサンとして、下記一般式（１）で示されるものが例示できる。

$R_{(3-a)}X_aSiO-(RXSiO)_m-(R_2SiO)_n-SiX_aR_{(3-a)}$ ・・・（１）

[0045] 一般式（１）において、Ｒは炭素数１～１０の１価炭化水素基であり、Ｘはアルケニル基含有の有機基である。ａは０～３の整数で１が好ましく、ｍは０以上であるが、ａ＝０の場合、ｍは２以上であり、ｍおよびｎは、それぞれ１００≦ｍ＋ｎ≦２００００を満足する数であり、また上記式はブロック共重合体を意味している訳ではない。Ｒは炭素数１～１０の１価炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基などが挙げられるが、特にメチル基、フェニル基が好ましい。Ｘはアルケニル基含有の有機基で炭素数２～１０のものが好ましく、具体的にはビニル基、アリル基、ヘキセニル基、オクテニル基、アクリロイルプロピル基、アクリロイルメチル基、メタクリロイルプロピル基、シクロヘキセニルエチル基、ビニルオキシプロピル基等が挙げられるが、特にビニル基、ヘキセニル基などが好ましい。具体的に例示すると、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヘキセニルシロキサン共重合体（ジメチルシロキサン単位９６モル％、メチルヘキセニルシロキ

サン単位４モル％）、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヘキセニルシロキサン共重合体（ジメチルシロキサン単位９７モル％、メチルヘキセニルシロキサン単位３モル％）、分子鎖両末端ジメチルヘキセニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヘキセニルシロキサン共重合体（ジメチルシロキサン単位９５モル％、メチルヘキセニルシロキサン単位５モル％）が挙げられる。

[0046] 次にアルケニル基を含む硬化型シリコーン樹脂と反応し、より強固なシリコーン離型層を形成するために必要な、ＳｉＨ基を含有するポリオルガノシロキサンとしては、１分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも２個、好ましくは３個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンで、直鎖状、分岐状、環状のものなどを使用することができ、下記一般式（２）で表される化合物を挙げることができるが、これらのものには限定されない。

$$HbR^{1}_{(3-b)}SiO-(HR^{1}SiO)_{x}-(R^{1}_{2}SiO)_{y}-SiR^{1}_{(3-b)}H_{b} \quad \cdots (2)$$

[0047] 一般式（２）において、R^{1}は炭素数１～６の脂肪族不飽和結合を含有しない１価炭化水素基である。ｂは０～３の整数、ｘ，ｙはそれぞれ整数である。具体的に例示すると、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体が挙げられる。

[0048] 次に本発明に用いることが可能な市販されている様々なタイプのシリコーン樹脂の具体例を挙げると、信越化学工業（株）製として、ＫＳ－７７４、ＫＳ－７７５、ＫＳ－７７８、ＫＳ－７７９Ｈ、ＫＳ－８４７Ｈ、ＫＳ－８５６、Ｘ－６２－２４２２、Ｘ－６２－２４６１、Ｘ－６２－１３８７、Ｘ－６２－５０３９、Ｘ－６２－５０４０、ＫＮＳ－３０５１、Ｘ－６２－１

４９６、ＫＮＳ３２０Ａ、ＫＮＳ３１６、Ｘ－６２－１５７４Ａ／Ｂ、Ｘ－６２－７０５２、Ｘ－６２－７０２８Ａ／Ｂ、Ｘ－６２－７６１９、Ｘ－６２－７２１３、Ｘ－４１－３０３５、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ製として、ＹＳＲ－３０２２、ＴＰＲ－６７００、ＴＰＲ－６７２０、ＴＰＲ－６７２１、ＴＰＲ６５００、ＴＰＲ６５０１、ＵＶ９３００、ＵＶ９４２５、ＸＳ５６－Ａ２７７５、ＸＳ５６－Ａ２９８２、ＵＶ９４３０、ＴＰＲ６６００、ＴＰＲ６６０４、ＴＰＲ６６０５、東レ・ダウコーニング（株）製として、ＳＲＸ３５７、ＳＲＸ２１１、ＳＤ７２２０、ＳＤ７２９２、ＬＴＣ７５０Ａ、ＬＴＣ７６０Ａ、ＬＴＣ３０３Ｅ、ＳＰ７２５９、ＢＹ２４－４６８Ｃ、ＳＰ７２４８Ｓ、ＢＹ２４－４５２、ＤＫＱ３－２０２、ＤＫＱ３－２０３、ＤＫＱ３－２０４、ＤＫＱ３－２０５、ＤＫＱ３－２１０、旭化成ワッカーシリコーン株式会社製のＤＥＨＥＳＩＶＥシリーズのうち、ＤＥＨＥＳＩＶＥ　６３６、９１９、９２０、９２１、９２４、９２９等が例示されるが、これらのものには限定されない。

[0049]　樹脂層（Ａ）は付加型の反応を促進する白金系触媒を用いることが好ましい。本成分としては、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、塩化白金酸とオレフィンとの錯体、塩化白金酸とアルケニルシロキサンとの錯体等の白金系化合物、白金黒、白金担持シリカ、白金担持活性炭が例示される。

[0050]　樹脂層（Ａ）における硬化触媒の含有量は、硬化型シリコーン樹脂に対して、金属換算量として、０．５～５００質量ｐｐｍであるのが好ましく、中でも５質量ｐｐｍ以上がより好ましく、その中でも１０質量ｐｐｍ以上であることがさらに好ましく、また、３００質量ｐｐｍ以下がより好ましく、２００質量ｐｐｍ以下であるのがさらに好ましい。離型層中の白金系触媒含有量が上記下限値以上であると、十分な剥離力が得られ、硬化反応が十分に進み、コート面状の悪化等の不具合を生じることがない。一方、樹脂層（Ａ）中の白金系触媒含有量が上記上限値以下であると、コスト的に有利であることに加え、反応性が高まりゲル異物が発生する等の工程上の不具合が生じない。

[0051] また、付加型の反応は非常に反応性が高いため、場合によっては、反応抑制剤としてアセチレンアルコールを添加することがある。その成分は炭素－炭素３重結合と水酸基を有する有機化合物であるが、好ましくは、３－メチル－１－ブチン－３－オール、３，５－ジメチル－１－ヘキシン－３－オールおよびフェニルブチノールからなる群から選択される化合物である。

[0052] 反応制御剤の含有量は、樹脂層（Ａ）組成物合計量（不揮発成分基準）１００質量部あたり、好ましくは０．００１～５．０質量部、より好ましくは０．０１～２．０質量部、更に好ましくは０．０５～１．５質量部、最も好ましくは０．１～０．５質量部である。上記範囲内とすることで、反応活性を低下することなく、硬化型シリコーン樹脂が硬化阻害を受けず、離型フィルムの軽剥離性を担保することができる。

[0053] 離型フィルムを構成する樹脂層（Ａ）には、加水分解・縮合反応促進を目的として、触媒を併用することが可能である。触媒の具体例としては、酢酸、酪酸、マレイン酸、クエン酸などの有機酸類、塩酸、硝酸、リン酸、硫酸などの無機酸類、トリエチルアミンなどの塩基性化合物類、テトラブチルチタネート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジオレート、ジフェニル錫ジアセテート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジメトキサイド、ジブチルビス（トリエトキシシロキシ）錫、ジブチル錫ベンジルマレート等の有機金属塩類、ＫＦ、NH_4Fなどのフッ素元素含有化合物などを挙げることができる。上記触媒は単独で使用してもよくあるいは２種類以上を併用してもよい。その中でも、特に塗膜耐久性が良好となる点で有機金属塩類が好ましい。

[0054] 樹脂層（Ａ）の剥離性等を調整するため、各種剥離コントロール剤を併用してもよい。剥離力を重剥離化させる場合は、一般的にオルガノポリシロキサンレジンやシリカ粒子、重剥離力のシリコーン種等を所望の剥離力を得るために樹脂層（Ａ）に適当な含有量調整を行う。

[0055] 市販されている重剥離化剤の具体例を挙げると、信越化学工業（株）製ＫＳ－３８００、Ｘ－９２－１８３、東レダウコーニング（株）製ＳＤ７２９

２、ＢＹ２４－８４３、ＢＹ２４－４９８０が例示される。

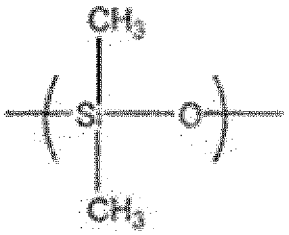
[0056] 剥離力を軽剥離化させる場合は、低分子シロキサンを種々選択し、樹脂層（Ａ）に適当な含有量調整を行い、シロキサン移行成分が離型性能を発揮する様にする。低分子シロキサン化合物の例としては、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等が挙げられる。また、これら低分子環状シロキサンの他の化合物としては、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサンオリゴマー；分子鎖両末端ジメチルヒドロキシシロキシ基封鎖ジメチルシロキサンオリゴマー等があり、必要に応じてこれらの化合物は混合して使用してもよい。

[0057] 上記の通り樹脂層（Ａ）組成物は、必要に応じて、軽剥離化剤を含有していてもよく、下記式（３）で示されるジメチルシロキサン骨格（ＤＭ）および下記式（４）で示されるメチルフェニルシロキサン骨格（ＭＰ）を有するシリコーンオイルが好ましい。軽剥離化剤がジメチルシロキサン骨格（ＤＭ）およびメチルフェニルシロキサン骨格（ＭＰ）を有することで、貼り合わせる粘着剤層へ移行しても、粘着層内部に侵入することが可能となり、粘着力の低下を軽減できる。下記式（３）で示されるジメチルシロキサン骨格（ＤＭ）および下記式（４）で示されるメチルフェニルシロキサン骨格（ＭＰ）の比率（ＤＭ：ＭＰ）は、モル比で９８：２～７０：３０の範囲であることが好ましく、９５：５～８０：２０の範囲であることがさらに好ましく、９２：８～８５：１５の範囲であることが特に好ましい。ＤＭ：ＰＭを上記範囲内とすることで、本離型フィルムの剥離性を担保することができる。

また、軽剥離化剤の質量平均分子量は１万未満であることが好ましい。軽剥離化剤の質量平均分子量が１万未満であると移行性および軽剥離性の点で有利である。

[0058]

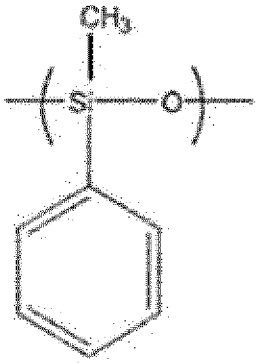
[化3]



・・・(3)

ジメチルシロキサン骨格（DM）

[0059] [化4]



・・・(4)

メチルフェニルシロキサン骨格（MP）

[0060] これら低分子シロキサン化合物は、移行成分としてシリコーン樹脂中に通常０．１～１５．０質量%、好ましくは０．５～１０．０質量%、さらに好ましくは０．５～５．０質量%含有することで所望の軽剥離を達成することができる。０．１質量%以上であると、移行性成分が十分であるために離型性が十分発揮され、低分子シロキサンの含有量が、１５．０質量%以下であると、移行性成分が過剰に析出することがなく、工程汚染の懸念がない。

[0061] 樹脂層（Ａ）組成物は、必要に応じて、希釈溶剤を含有することができる。希釈溶剤としては、例えば、トルエン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）、イソブチルメチルケトン等のケトン類、エタノール、２－プロパノール等のアルコール類、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル類などを挙げることができる。これらは、溶解性、塗工性や沸点等を考慮して単独または複数混合して使

用するのが好ましい。

[0062] また、樹脂層（Ａ）には、フィルムとの塗膜密着性を良好とするために下記一般式（５）で表される有機珪素化合物を併用することが好ましい。

$$Si(X)_d(Y)_e(R^1)_f \quad \cdots (5)$$

［上記式中、Ｘはエポキシ基、メルカプト基、（メタ）アクリロイル基、アルケニル基、ハロアルキル基およびアミノ基から選ばれる少なくとも１種を有する有機基、R^1は一価炭化水素基であり、かつ炭素数１～１０のものであり、Ｙは加水分解性基であり、ｄは１または２の整数、ｅは２または３の整数、ｆは０または１の整数であり、ｄ＋ｅ＋ｆ＝４である］

[0063] 前記一般式（５）で表される有機珪素化合物は、加水分解・縮合反応によりシロキサン結合を形成しうる加水分解性基Ｙを２個有するもの（Ｄ単位源）あるいは３個有するもの（Ｔ単位源）を使用することができる。

[0064] 一般式（５）において、一価炭化水素基R^1は、炭素数が１～１０のもので、特にメチル基、エチル基、プロピル基が好ましい。

[0065] 一般式（５）において、加水分解性基Ｙとしては、以下のものを例示できる。すなわち、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、イソプロペノキシ基、アセトキシ基、ブタノキシム基およびアミノ基等である。これらの加水分解性基は、単独あるいは複数種を使用してもよい。メトキシ基あるいはエトキシ基を適用すると、コーティング材に良好な保存安定性を付与でき、また適当な加水分解性があるため、特に好ましい。

[0066] 樹脂層（Ａ）に含有する有機珪素化合物の具体例として、ビニルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ－メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、５－ヘキセニルトリメトキシシラン、ｐ－スチリルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリエ

トキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等を例示することができる。

[0067] 樹脂層（Ａ）は、粒子を実質的に含有しないことが好ましい。樹脂層（Ａ）に粒子を実質的に含有しないことで、剥離特性を安定化しつつ、移行性を低くすることができる。なお、実質的に含有しないとは、本発明の効果を阻害しない程度に少量であれば樹脂層（Ａ）が粒子を含有してもよいことを意味し、例えば不可避的に混入される粒子が含まれてもよい。具体的な本樹脂層（Ａ）（Ａ層）における粒子の含有量は、不揮発成分基準で、例えば０．０５質量％未満、好ましくは０．０１質量％未満、より好ましくは０．０００１質量％未満である。なお、不揮発成分基準の本樹脂層（Ａ）組成物における粒子の含有量の範囲も、上記粒子の含有量と同じである。

[0068] さらに本発明の主旨を損なわない範囲において、樹脂層（Ａ）組成物には必要に応じて消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、有機系潤滑剤、帯電防止剤、導電剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、発泡剤、染料、顔料等が含有されてもよい。

[0069] 硬化型シリコーン樹脂の数平均分子量（Ｍｎ）は９０００以上３５０００以下であるのが好ましい。硬化型シリコーン樹脂の数平均分子量（Ｍｎ）を上記下限値以上とすると、離型フィルムに粘着層を積層した際、低分子量のシリコーン樹脂が粘着層へ溶出乃至移行する量を低減させることができ、また、樹脂層（Ａ）を厚塗りすることで軽剥離化効果を得やすくなる。他方、硬化型シリコーン樹脂の数平均分子量（Ｍｎ）を上記上限値以下とすると、粘度が高くなって樹脂層（Ａ）組成物の流動性が低下することを防止する。そのため、樹脂層（Ａ）組成物を塗布した際に、筋状のコートムラが生じたりすることを防止して、樹脂層（Ａ）表面を平滑にしやすくなる。

かかる観点から、硬化型シリコーン樹脂の数平均分子量（Ｍｎ）は、９０００以上であるのが好ましく、中でも１００００以上であるのがより好ましく、中でも２００００以上がさらに好ましく、その中でも特に３００００以上であるのがさらに好ましい。他方、３５００００以下であることが好まし

く、５００００以下であるのがより好ましく、中でも４００００以下であることがさらに好ましい。

[0070] 硬化型シリコーン樹脂の質量平均分子量（Ｍｗ）は、数平均分子量と同様の観点から、１００００～５０００００であるのが好ましく、中でも２０００００以上がより好ましく、中でも５００００以上がさらに好ましく、その中でも特に８００００以上であることが好ましく、また、２５００００以下であることがより好ましく、その中でも１０００００以下であることがさらに好ましい。

[0071] 硬化型シリコーン樹脂は、数平均分子量（Ｍｎ）に対する質量平均分子量（Ｍｗ）の比率（Ｍｗ／Ｍｎ）は、好ましくは１．７～３．５、より好ましくは１．９～３．０、中でも２．０～３．０がさらに好ましい。この範囲を満足することで、架橋反応を効率よく進行させることが期待できる。

なお、数平均分子量（Ｍｎ）及び質量平均分子量（Ｍｗ）は、ポリスチレン基準でゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）測定により求めた値であり、具体的な測定方法は、ＧＰＣ測定装置を使用して、クロマトグラムを測定し、標準ポリスチレンを使用した検量線に基づいて数平均分子量（Ｍｎ）及び質量平均分子量（Ｍｗ）を求める。具体的には、測定用の試料４ｍｇを、４ｍＬのＴＨＦに溶解して測定溶液とし、測定溶液１００μＬをＧＰＣ測定装置に注入して測定した。溶離液にはテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）を使用した。分析には東ソー（株）製「Ｅｃｏｓｅｃ８３２０」を使用し、ガードカラムには東ソー（株）製「ＴＳＫｇｅｌ　ｇｕａｒｄｃｏｌｕｍｎ　ＨＸＬ-Ｌ」、カラムには東ソー（株）製「ＴＳＫｇｅｌ　ＧＭＨＸＬ」を４本連結して使用した。また、オーブンの温度は４０℃、ＴＨＦ流量１．０ｍＬ／分の条件で分析を行い、検出にはＲＩを用いた。

[0072] 硬化型シリコーン樹脂は、２種類以上の硬化型シリコーン樹脂の組み合わせからなるものであってもよく、その場合、２種類以上の硬化型シリコーン樹脂の数平均分子量（Ｍｎ）及び質量平均分子量（Ｍｗ）の平均が上記範囲内であるのが好ましい。なお、ここでいう平均とは、各樹脂の質量により重

み付けをした加重平均である。また、硬化型シリコーン樹脂として、主剤とシリコーン架橋剤を使用する場合には、主剤の質量平均分子量（Ｍｎ）、数平均分子量（Ｍｗ）、Ｍｗ／Ｍｎが上記範囲内であるとよい。

[0073] 硬化型シリコーン樹脂は、ｎ－ヘプタン溶媒希釈にて１５質量％に調整した際の２５℃における粘度は、好ましくは１～４００ｍｃｐｓ、より好ましくは５～３００ｍｃｐｓ、更に好ましくは１０～２００ｍｃｐｓである。

硬化型シリコーン樹脂の当該粘度が１ｍｃｐｓ以上であれば、塗布液の適度な粘度によりハジキが抑制され、視認性の高い均一なコート外観が得られるため好ましく、４００ｍｃｐｓ以下であれば、樹脂層（Ａ）組成物の流動性を維持することができ、樹脂層（Ａ）組成物を塗布した際に、筋状のコートムラが生じるのを抑制でき、樹脂層（Ａ）表面を平滑にすることができる。

粘度の測定は、硬化型シリコーン樹脂をｎ－ヘプタンで１５質量％に溶媒希釈し、この溶液の２５℃での粘度を、Ｅ型粘度計（東機産業（株）製「ＴＶＥ－２２Ｌ」）を用いて測定した。

[0074] 硬化型シリコーン樹脂が、シリコーン樹脂中にアルケニル基を有する場合、アルケニル基の含有量は、全シロキサン成分量に対して好ましくは０．４～２．５ｍｏｌ％、より好ましくは、０．５～２．０ｍｏｌ％、更に好ましくは０．５～１．５ｍｏｌ％である。この範囲を満足することで、アルケニル基が一定量以上含有されるため離形層が十分に硬化し、一方でアルケニル基量が過剰にならないことで、空気暴露後の剥離力が重くなることを防止できる。

[0075] 硬化型シリコーン樹脂が、シリコーン樹脂中にＳｉ－Ｈ基を有する場合、Ｓｉ－Ｈ基の含有量は、全シロキサン成分量に対して好ましくは０．８～２．５ｍｏｌ％、より好ましくは０．８～２．０ｍｏｌ％、更に好ましくは１．０～２．０ｍｏｌ％である。この範囲を満足することで、Ｓｉ－Ｈ基が一定量以上含有されるため離形層が十分に硬化し、一方でＳｉ－Ｈ基量が過剰にならないことで、粘着層と反応することが防止され、離型フィルムの重剥

離化が抑制できる。

[0076] 硬化型シリコーン樹脂は、同一構造中にシロキサン結合からなる主鎖の側鎖および／又は末端にアルケニル基及びＳｉ－Ｈ基（単に「Ｈ基」とも称する。）を含んでいてもよい。その場合、アルケニル基及びＳｉ－Ｈ基の含有量が上記範囲内であるのが好ましい。

[0077] 本離型層組成物における全シロキサン成分の含有量は、例えば、^{1}Ｈ－ＮＭＲで主鎖のジメチルシロキサンユニットとそれ以外のユニットの積分比から測定することができる。また、ビニル基及びＳｉ－Ｈ基の含有量は、シロキサン鎖に結合される官能基全量に対する割合を示し、^{1}Ｈ－ＮＭＲを測定することで評価することができる。但し、かかる方法に限定するものではない。

[0078] 樹脂層（Ａ）の厚みは、超軽剥離化、ブロッキング防止、及び移行性の増大抑制の観点から、好ましくは０．２～２．０μｍ、より好ましくは０．４～１．５μｍ、更に好ましくは０．４～１．２μｍ、最も好ましくは０．４～１．０μｍの範囲である。樹脂層（Ａ）の厚みが０．２μｍ未満となると、後述する通り、樹脂層（Ａ）の弾性率を所定の範囲としても、樹脂層（Ａ）を軽剥離化することが難しい。また、２．０μｍより厚くすると、樹脂層（Ａ）成分が粘着テープ等へ移行する移行性の増大をおこす場合や、ブロッキングが十分に防止できない場合がある。

[0079] 樹脂層（Ａ）の２５℃における弾性率は、好ましくは５００ＭＰａ以下であり、より好ましくは６５～４００ＭＰａ、更に好ましくは８０～３００ＭＰａである。これら範囲を満足することで、粘着層に対し良好な剥離性を示すことができる。なお、樹脂層（Ａ）の弾性率は、使用するシリコーン樹脂の種類、樹脂層（Ａ）の厚みなどにより調整でき、例えば樹脂層（Ａ）が薄くなると、弾性率が高くなる傾向がある。また、ここでいう弾性率は、ナノインデンターにより測定された値である。

[0080] 樹脂層（Ａ）の常態剥離力は、好ましくは５ｇ／２５ｍｍ以下であり、より好ましくは０．１～４ｇ／２５ｍｍ、更に好ましくは０．５～３ｇ／２５ｍｍの範囲である。常態剥離力が５ｇ／２５ｍｍ以下となると、光学部材の

大型化・薄膜化に伴い弾性率が低くなっている粘着層に対しても、良好な剥離性を示すことができる。一方、常態剥離力が５ｇ／２５ｍｍを超えると、粘着層から剥離する際に剥離困難になることがあり、粘着層の変形や破断により離型フィルム側へ粘着剤層が転写してしまう場合がある。

[0081] 樹脂層（Ａ）の残留接着率は、樹脂層（Ａ）由来の移行成分が貼り合わせる粘着テープ等へ移行する移行性の指標となるものである。移行性の大きな樹脂層（Ａ）では、重ねた評価フィルムに多くの移行成分が付着するため、その評価フィルムに貼り合わせる粘着テープの剥離力が小さくなり、残留接着率（％）も低下する。そのため、残留接着率（％）は高いことが良く、好ましくは８０％以上、より好ましくは８５％以上、更に好ましくは９０％以上である。残留接着率が８０％以上あれば、実使用上、問題がないと考えてよい。

[0082] 樹脂層（Ａ）のプレス後の重剥離化率は、好ましくは１００％以下、より好ましくは５０％以下、さらに好ましくは２０％以下である。プレス後重剥離化率が１００％以下であれば、本離型フィルムをロール状に巻き取った際、フィルムにより圧力が加わるロールの下巻き部分での樹脂層（Ａ）の重剥離化が小さく抑えられ、重剥離化による不具合を生じない。プレス後の重剥離化率の算定方法は、実施例に記載の通りである。

[0083] 樹脂層（Ａ）の形成については、フィルムの製膜工程中にフィルム表面を処理する、インラインコーティングにより設けられてもよく、一旦製造したフィルム上に系外で塗布する、オフラインコーティングを採用してもよいが、より好ましくはオフラインコーティングにより形成されるものである。

[0084] フィルムに樹脂層（Ａ）を設ける方法として、リバースグラビアコート、ダイレクトグラビアコート、ロールコート、ダイコート、バーコート、カーテンコート等、従来公知の塗工方式を用いることができる。

[0085] 本発明における離型フィルムを構成するフィルムにはあらかじめ、コロナ処理、プラズマ処理等の表面処理を施してもよい。

[0086] 樹脂層（Ａ）を形成する際の硬化条件に関しては特に限定されるわけでは

なく、オフラインコーティングにより樹脂層（Ａ）を設ける場合、通常、８０℃以上で１０秒以上、好ましくは１００～２００℃で３～４０秒間、より好ましくは１２０～１９０℃で３～４０秒間、更に好ましくは１５０～１８０℃で３～４０秒間を目安として熱処理を行うのがよい。

[0087] また、必要に応じて熱処理と紫外線照射等の活性エネルギー線照射とを併用してもよい。なお、活性エネルギー線照射による硬化のためのエネルギー源としては、公知の装置，エネルギー源を用いることができる。例えば、光源として、フュージョン（Ｈ）ランプ、メタルハライドランプ、高圧水銀ランプ（オゾン発生タイプ、オゾンレスタイプ）、ＵＶ－ＬＥＤなどが例示される。

[0088] 活性エネルギー線照射としては特に限定されるわけではないが、紫外線照射である場合、積算光量換算として、１０～３０００ｍＪ／ｃｍ^2、好ましくは５０～２０００ｍＪ／ｃｍ^2、更に好ましくは１００～１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の範囲がよい。紫外線照射の積算光量換算を上記範囲内とすることで、樹脂層（Ａ）の硬化が促進され、一方で過剰に照射しすぎないことで、樹脂層（Ａ）が破壊されず照射後の剥離力が重くなることを防止できる。

[0089] 本発明の離型フィルムは、樹脂層（Ａ）あるいは樹脂層（Ｂ）の少なくとも一方の表面の表面固有抵抗率が１×１０^{12}Ω／□以下であることが好ましい。樹脂層（Ａ）又は樹脂層（Ｂ）の表面固有抵抗率が低いほど、帯電防止性が良好であり、工程内でのフィルムの帯電を抑え異物等の付着を防止することができる。

[0090] 前記樹脂層（Ａ）面の中心線平均粗さ（Ｒａ（Ａ））は３０ｎｍ以下であることが好ましい。中心線平均粗さ（Ｒａ（Ａ））が３０ｎｍ以下であることにより、超軽剥離化が可能となるので、好ましい。（Ｒａ（Ａ））に関して、さらに好ましくは２５ｎｍ以下、その中でも特に２０ｎｍ以下がよい。一方、下限値に関しては、フィルム取り扱い性の点より、５ｎｍ以上がよい。

[0091] ＜＜樹脂層（Ｂ）＞＞

本発明における樹脂層（Ｂ）に関して、以下に説明する。

[0092] 本発明における離型フィルムを構成する樹脂層（Ｂ）は、基材フィルムの樹脂層（Ａ）を設けた面とは反対の表面に設けられ、非シリコーン系離型剤を含む樹脂層（Ｂ）であればよく、より好ましくは、非シリコーン系離型剤を含み、かつ帯電防止性能を有する樹脂層（Ｂ）である。

[0093] 樹脂層（Ｂ）に用いられる非シリコーン系離型剤は、シリコーン化合物を除く離型剤であれば特に制限はなく、従来公知の離型剤を使用することが可能であり、例えば、長鎖アルキル基含有化合物、フッ素化合物、ワックス等が挙げられる。

これらの中でも汚染性が少なく、ブロッキング軽減に優れるという点からは長鎖アルキル化合物やワックスが好ましく、特にブロッキング軽減の観点で長鎖アルキル化合物がより好ましい。これらの離型剤は単独で用いてもよいし、複数種使用してもよい。

[0094] シリコーン化合物とは、分子内にシロキサン結合を有する化合物のことであり、シロキサン結合からなる主鎖の側鎖および／又は末端に各種の官能基を有するものも含まれる。例えば、エーテル基、水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボン酸基、フッ素等のハロゲン基、パーフルオロアルキル基、炭化水素基（アルキル基、アルケニル基、アリール基、各種芳香族基等）等が挙げられる。樹脂層（Ｂ）がシリコーン化合物を含む場合は、樹脂層（Ａ）と強くブロッキングし、樹脂層（Ａ）の表面が変形するなどして樹脂層（Ａ）の剥離特性が悪化するため、本離型フィルムにおいては使用することが困難である。

[0095] 長鎖アルキル基含有化合物とは、炭素数が通常６以上、好ましくは８以上、さらに好ましくは１２以上の直鎖または分岐のアルキル基を有する化合物のことである。アルキル基としては、例えば、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ラウリル基、オクタデシル基、ベヘニル基等が挙げられる。アルキル基を有する化合物とは、例えば、各種の長鎖アルキル基含有高分子化合物、長鎖アルキル基含有アミン化合物、長鎖アルキル基含有エーテル化合物、

長鎖アルキル基含有４級アンモニウム塩等が挙げられる。耐熱性、汚染性を考慮すると高分子化合物であることが好ましい。また、効果的に離型性を得られるという観点から、長鎖アルキル基を側鎖に持つ高分子化合物であることがより好ましい。

[0096] 長鎖アルキル基を側鎖に持つ高分子化合物とは、反応性基を有する高分子と、当該反応性基と反応可能なアルキル基を有する化合物とを反応させて得ることができる。上記反応性基としては、例えば、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、酸無水物等が挙げられる。これらの反応性基を有する化合物としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、ポリエチレンアミン、反応性基含有ポリエステル樹脂、反応性基含有ポリ（メタ）アクリル樹脂等が挙げられる。これらの中でも離型性や取り扱い易さを考慮するとポリビニルアルコールであることが好ましい。

[0097] 上記の反応性基と反応可能なアルキル基を有する化合物とは、例えば、ヘキシルイソシアネート、オクチルイソシアネート、デシルイソシアネート、ラウリルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート、ベヘニルイソシアネート等の長鎖アルキル基含有イソシアネート、ヘキシルクロライド、オクチルクロライド、デシルクロライド、ラウリルクロライド、オクタデシルクロライド、ベヘニルクロライド等の長鎖アルキル基含有酸クロライド、長鎖アルキル基含有アミン、長鎖アルキル基含有アルコール等が挙げられる。これらの中でも離型性や取り扱い易さを考慮すると長鎖アルキル基含有イソシアネートが好ましく、オクタデシルイソシアネートが特に好ましい。

[0098] また、長鎖アルキル基を側鎖に持つ高分子化合物は、長鎖アルキル（メタ）アクリレートの重合物や長鎖アルキル（メタ）アクリレートと他のビニル基含有モノマーとの共重合によって得ることもできる。長鎖アルキル（メタ）アクリレートとは、例えば、ヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0099] ワックスとは、天然ワックス、合成ワックス、それらの配合したワックスの中から選ばれたワックスである。天然ワックスとは、植物系ワックス、動物系ワックス、鉱物系ワックス、石油ワックスである。植物系ワックスとしては、キャンデリラワックス、カルナウバワックス、ライスワックス、木ロウ、ホホバ油等が挙げられる。動物系ワックスとしては、みつろう、ラノリン、鯨ロウ等が挙げられる。鉱物系ワックスとしてはモンタンワックス、オゾケライト、セレシン等が挙げられる。石油ワックスとしてはパラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタム等が挙げられる。合成ワックスとしては、合成炭化水素、変性ワックス、水素化ワックス、脂肪酸、酸アミド、アミン、イミド、エステル、ケトン等が挙げられる。合成炭化水素としては、例えば、フィッシャー・トロプシュワックス（別名サゾワールワックス）、ポリエチレンワックスが挙げられ、このほかに低分子量の高分子（具体的には粘度数平均分子量５００から２００００の高分子）である以下のポリマー、すなわち、ポリプロピレン、エチレン・アクリル酸共重合体、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールのブロックまたはグラフト結合体等が挙げられる。変性ワックスとしてはモンタンワックス誘導体、パラフィンワックス誘導体、マイクロクリスタリンワックス誘導体等が挙げられる。ここでの誘導体とは、精製、酸化、エステル化、ケン化のいずれかの処理、またはそれらの組み合わせによって得られる化合物である。水素化ワックスとしては硬化ひまし油、および硬化ひまし油誘導体が挙げられる。

[0100] 上記ワックスの中でも特性が安定するという観点から、合成ワックスが好ましく、その中でもポリエチレンワックスがより好ましく、酸化ポリエチレンワックスが更に好ましい。合成ワックスの数平均分子量（Ｍｎ）としては、ブロッキング等の特性の安定性、取扱い性の観点から、好ましくは５００～３００００、より好ましくは１０００～１５０００、さらに好ましくは２０００～８０００の範囲である。

[0101] フッ素化合物とは、化合物中にフッ素原子を含有している化合物である。

インラインコーティングによる塗布外観の点で有機系フッ素化合物が好適に用いられ、例えば、パーフルオロアルキル基含有化合物、フッ素原子を含有するオレフィン化合物の重合体、フルオロベンゼン等の芳香族フッ素化合物等が挙げられる。離型性の観点からパーフルオロアルキル基を有する化合物であることが好ましい。さらにフッ素化合物には後述するような長鎖アルキル化合物を含有している化合物も使用することができる。

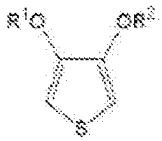
[0102] パーフルオロアルキル基を有する化合物とは、例えば、パーフルオロアルキル（メタ）アクリレート、パーフルオロアルキルメチル（メタ）アクリレート、２－パーフルオロアルキルエチル（メタ）アクリレート、３－パーフルオロアルキルプロピル（メタ）アクリレート、３－パーフルオロアルキル－１－メチルプロピル（メタ）アクリレート、３－パーフルオロアルキル－２－プロペニル（メタ）アクリレート等のパーフルオロアルキル基含有（メタ）アクリレートやその重合物、パーフルオロアルキルメチルビニルエーテル、２－パーフルオロアルキルエチルビニルエーテル、３－パーフルオロプロピルビニルエーテル、３－パーフルオロアルキル－１－メチルプロピルビニルエーテル、３－パーフルオロアルキル－２－プロペニルビニルエーテル等のパーフルオロアルキル基含有ビニルエーテルやその重合物などが挙げられる。耐熱性、汚染性を考慮すると重合物であることが好ましい。重合物は単一化合物のみでも複数化合物の重合物でもよい。また、離型性の観点からパーフルオロアルキル基は炭素原子数が３～１１であることが好ましい。さらに後述するような長鎖アルキル化合物を含有している化合物との重合物であってもよい。また、基材との密着性の観点から、塩化ビニルとの重合物であることも好ましい。

[0103] 樹脂層（Ｂ）の形成には、異物等の付着を防止するという観点から、帯電防止剤を含有することが好ましく、例えば、チオフェンまたはチオフェン誘導体からなる化合物に、他の陰イオン化合物によりドーピングされた重合体、またはチオフェンまたはチオフェン誘導体からなる化合物中に陰イオン基を持ち自己ドープされた重合体、あるいは、アルキルスルホン酸イオンを対

イオンとする単量体を成分として含む重合体等を用いることができる。中でも、優れた帯電防止性能が得られる観点から、チオフェンまたはチオフェン誘導体からなる化合物を含有することがより好ましい。

[0104] チオフェンまたはチオフェン誘導体からなる化合物としては、チオフェンまたはチオフェン誘導体からなる化合物の他の陰イオン化合物によりドーピングされた重合体、または、チオフェンまたはチオフェン誘導体からなる化合物中に陰イオン基を持ち自己ドープされた重合体としては、例えば下記式（６）もしくは下記式（７）の化合物を、ポリ陰イオンの存在下で重合して得られるものが例示される。

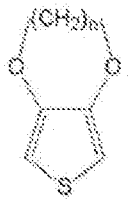
[0105] [化5]



・・・（６）

[0106] 上記式（６）中、R^1およびR^2は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数が１～２０の脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基などを表す。

[0107] [化6]



・・・（７）

[0108] 上記式（７）中、ｎは１～４の整数を表す。

[0109] 重合時に使用するポリ陰イオンとしては、例えばポリ（メタ）アクリル酸、ポリマレイン酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸などが例示される。かかる重合体の製造方法としては、例えば特開平７－９００６０号公報に示されるような方法が採用できる。

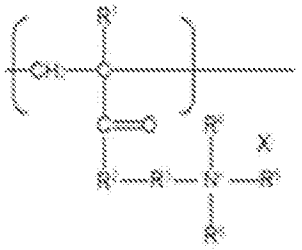
[0110] 本発明においては、上記式（７）の化合物においてｎが２であり、ポリ陰イオンとしてポリスチレンスルホン酸を用いたものが好適に用いられる。

[0111] またこれらのポリ陰イオンが酸性である場合、一部または全てが中和され

ていてもよい。中和に用いる塩基としてはアンモニア、有機アミン類、アルカリ金属水酸化物が好ましい。

[0112] アルキルスルホン酸イオンを対イオンとする単量体を成分として含む重合体の具体的な例としては、例えば下記式（８）で示される構成要素を繰返し単位として有する重合体が挙げられる。これらの単独重合体や共重合体、さらに、その他の複数の成分を共重合していても構わない。帯電防止性を向上させる観点から、単独重合体であることが好ましい。

[0113] [化7]

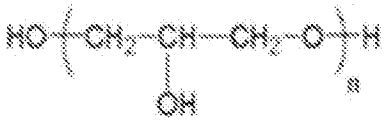


・・・（８）

[0114] 重合体の構造としては、例えば上記式中で置換基R^1が水素原子または炭素数が１～３のアルキル基、R^2が－Ｏ－または－ＮＨ－、R^3が炭素数１～６のアルキレン基または式（８）の構造を成立しうるその他の構造、R^4、R^5、R^6が少なくとも１つが水素原子であり、他の置換基は炭素数１～３のアルキル基、またはアルキル基の炭素数が２～３のヒドロキシアルキル基、X^-が炭素数１～４のアルキル基を有するアルキルスルホン酸イオンのものが挙げられる。

[0115] 樹脂層（Ｂ）の形成には、塗布外観や帯電防止性能を良好にする目的で、ポリヒドロキシ化合物を含むことが好ましい。ポリヒドロキシ化合物としては、ポリグリセリン、及びポリグリセリンへのアルキレンオキサイド付加物から選ばれる１種以上の化合物またはその誘導体を用いることが好ましい。ポリグリセリンとは、下記一般式（９）で表される化合物である。

[0116] [化8]



・・・（９）

[0117] 上記式（９）中のｎは２以上であり、本発明においては、式中のｎは通常２～２０、好ましくは３～１５、より好ましくは３～１２の範囲である。

[0118] ポリグリセリンへのアルキレンオキサイド付加物とは、上記一般式（９）で表されるポリグリセリンのヒドロキシル基にアルキレンオキサイドを付加重合した構造を有するものである。

[0119] ここで、ポリグリセリン骨格のヒドロキシル基ごとに、付加されるアルキレンオキサイドの構造は異なっていても構わない。また、少なくとも分子中一つのヒドロキシル基に付加されていればよく、全てのヒドロキシル基にアルキレンオキサイドまたはその誘導体が付加されている必要はない。

[0120] ポリグリセリンに付加されるアルキレンオキサイドとして好ましいものは、エチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドである。アルキレンオキサイドのアルキレン鎖が長くなりすぎると、疎水性が強くなり、塗布液中での分散性が悪化し、樹脂層（Ｂ）の帯電防止性や透明性が悪化する傾向がある。特に好ましいものはエチレンオキサイドである。また、その付加数は、最終的な化合物としての数平均分子量（Ｍｎ）で２００～２０００の範囲になるものが好ましく、３００～１０００の範囲がより好ましく、４００～９００の範囲ものがさらに好ましい。

[0121] 上記ポリグリセリン、またはポリグリセリンへのアルキレンオキサイド付加物は、１種を単独で又は２種以上を複数併用してもよい。

[0122] 樹脂層（Ｂ）の形成には、塗布外観や透明性の向上の観点からバインダー成分として従来公知の各種のポリマーを併用することができ、ポリマーの具体例としては、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体等が挙げられる。樹脂層（Ｂ）をより強固にし、ブロッキングを軽減するという観点から、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂を使用することが好ましい。

[0123] ポリエステル樹脂としては、主な構成成分として例えば、下記のような多価カルボン酸及び多価ヒドロキシ化合物からなるものが挙げられる。すなわち、多価カルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル

酸、フタル酸、４，４’－ジフェニルジカルボン酸、２，５－ナフタレンジカルボン酸、１，５－ナフタレンジカルボン酸および、２，６－ナフタレンジカルボン酸、２，７－ナフタレンジカルボン酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸、２－カリウムスルホテレフタル酸、５－ソジウムスルホイソフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、グルタル酸、コハク酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、無水トリメリット酸、無水フタル酸、ｐ－ヒドロキシ安息香酸、トリメリット酸モノカリウム塩及びそれらのエステル形成性誘導体などを用いることができる。多価ヒドロキシ化合物としては、エチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、１，３－プロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、２－メチル－１，５－ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、ｐ－キシリレングリコール、ビスフェノールＡ－エチレングリコール付加物、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリテトラメチレンオキシドグリコール、ジメチロールプロピオン酸、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジメチロールエチルスルホン酸ナトリウム、ジメチロールプロピオン酸カリウムなどを用いることができる。

ポリエステル樹脂は、多価カルボン酸と多価ヒドロキシ化合物との重縮合物である。上記した化合物の中から、多価カルボン酸及び多価ヒドロキシ化合物それぞれを適宜１つ以上選択し、常法の重縮合反応によりポリエステル樹脂を合成すればよい。また、ポリエステル樹脂は、水分散体としてもよく、その場合、ポリエステル樹脂には適宜親水性官能基などを導入してもよい。

[0124] ウレタン樹脂とは、ウレタン結合を分子内に有する高分子化合物のことである。通常ウレタン樹脂はポリオールとイソシアネートの反応により作成される。ポリオールとしては、ポリカーボネートポリオール類、ポリエステル

ポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリオレフィンポリオール類、アクリルポリオール類が挙げられ、これらの化合物は単独で用いても、複数種用いてもよい。ウレタン樹脂は、水分散体であってもよく、その場合、例えばポリオールに適宜親水性官能基を導入してもよい。

[0125] ポリカーボネートポリオール類は、多価アルコール類とカーボネート化合物とから、脱アルコール反応によって得られる。多価アルコール類としては、エチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、１，３－プロピレングリコール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、１，７－ヘプタンジオール、１，８－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、１，１０－デカンジオール、ネオペンチルグリコール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、３，３－ジメチロールヘプタン等が挙げられる。カーボネート化合物としては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート等が挙げられ、これらの反応から得られるポリカーボネート系ポリオール類としては、例えば、ポリ（１，６－ヘキシレン）カーボネート、ポリ（３－メチル－１，５－ペンチレン）カーボネート等が挙げられる。

[0126] ポリエステルポリオール類としては、多価カルボン酸（マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等）またはそれらの酸無水物と多価アルコール（エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、２，３－ブタンジオール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、１，５－ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、１，６－ヘキサンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、２－メチル－２，４－ペンタンジオール、２－メチル－２－プロピル－１，３－プロパ

ンジオール、１，８－オクタンジオール、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオール、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール、２，５－ジメチル－２，５－ヘキサンジオール、１，９－ノナンジオール、２－メチル－１，８－オクタンジオール、２－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール、２－ブチル－２－ヘキシル－１，３－プロパンジオール、シクロヘキサンジオール、ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン、ジメタノールベンゼン、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、アルキルジアルカノールアミン、ラクトンジオール等）の反応から得られるものが挙げられる。

[0127] ポリエーテルポリオール類としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリヘキサメチレンエーテルグリコール等が挙げられる。

[0128] 各種の機能層との密着性を向上させるために、上記ポリオール類の中でもポリカーボネートポリオール類およびポリエステルポリオール類がより好適に用いられる。

[0129] ウレタン樹脂を得るために使用されるポリイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メチレンジフェニルジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、α，α，α’，α’－テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香環を有する脂肪族ジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソプロピリデンジシクロヘキシルジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート等が例示される。これらは単独で用いても、複数種併用してもよい。

[0130] ウレタン樹脂を合成する際に鎖延長剤を使用してもよく、鎖延長剤としては、イソシアネート基と反応する活性基を２個以上有するものであれば特に制限はなく、一般的には、水酸基またはアミノ基を２個有する鎖延長剤を主に用いることができる。

[0131] 水酸基を２個有する鎖延長剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール等の脂肪族グリコール、キシリレングリコール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン等の芳香族グリコール、ネオペンチルグリコールヒドロキシピバレート等のエステルグリコールといったグリコール類を挙げることができる。また、アミノ基を２個有する鎖延長剤としては、例えば、トリレンジアミン、キシリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン等の芳香族ジアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサンジアミン、２，２－ジメチル－１，３－プロパンジアミン、２－メチル－１，５－ペンタンジアミン、トリメチルヘキサンジアミン、２－ブチル－２－エチル－１，５－ペンタンジアミン、１，８－オクタンジアミン、１，９－ノナンジアミン、１，１０－デカンジアミン等の脂肪族ジアミン、１－アミノ－３－アミノメチル－３，５，５－トリメチルシクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジアミン、イソプロピリデンシクロヘキシル－４，４’－ジアミン、１，４－ジアミノシクロヘキサン、１　，３－ビスアミノメチルシクロヘキサン等の脂環族ジアミン等が挙げられる。

[0132] 本発明におけるウレタン樹脂は、溶剤を媒体とするものであってもよく、好ましくは水を媒体とするものである。ウレタン樹脂を水に分散または溶解させるには、乳化剤を用いる強制乳化型、ウレタン樹脂中に親水性基を導入する自己乳化型あるいは水溶型等がある。特に、ウレタン樹脂の構造中にイオン基を導入しアイオノマー化した自己乳化タイプが、液の貯蔵安定性や得られる塗布層の耐水性、透明性、密着性に優れており好ましい。

[0133] また、導入するイオン基としては、カルボキシル基、スルホン酸、リン酸、ホスホン酸、第４級アンモニウム塩等、種々のものが挙げられるが、カルボキシル基が好ましい。ウレタン樹脂にカルボキシル基を導入する方法とし

ては、重合反応の各段階の中で種々の方法が取り得る。例えば、プレポリマー合成時に、カルボキシル基を持つ樹脂を共重合成分として用いる方法や、ポリオールやポリイソシアネート、鎖延長剤などの一成分としてカルボキシル基を持つ成分を用いる方法がある。特に、カルボキシル基含有ジオールを用いて、この成分の仕込み量によって所望の量のカルボキシル基を導入する方法が好ましい。例えば、ウレタン樹脂の重合に用いるジオールに対して、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ビス－（２－ヒドロキシエチル）プロピオン酸、ビス－（２－ヒドロキシエチル）ブタン酸等を共重合させることができる。またこのカルボキシル基はアンモニア、アミン、アルカリ金属類、無機アルカリ類等で中和した塩の形にするのが好ましい。特に好ましいものは、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミンである。かかるポリウレタン樹脂は、塗布後の乾燥工程において中和剤が外れたカルボキシル基を、他の架橋剤による架橋反応点として用いることが出来る。これにより、塗布前の液の状態での安定性に優れる上、得られる塗布層の耐久性、耐溶剤性、耐水性、耐ブロッキング性等をさらに改善することが可能となる。

[0134] アクリル樹脂は、アクリル系、メタクリル系のモノマーを含む重合性モノマーからなる重合体である。これらは、単独重合体あるいは共重合体、さらにはアクリル系、メタクリル系のモノマー以外の重合性モノマーとの共重合体のいずれでもよい。また、それら重合体と他のポリマー（例えばポリエステル、ポリウレタン等）との共重合体も含まれる。例えば、ブロック共重合体、グラフト共重合体である。すなわち、アクリル樹脂は、アクリル変性ポリエステル樹脂や、アクリル変性ポリウレタン樹脂であってもよい。さらには、ポリエステル溶液、またはポリエステル分散液中で重合性モノマーを重合して得られたポリマー（場合によってはポリマーの混合物）も含まれる。同様にポリウレタン溶液、ポリウレタン分散液中で重合性モノマーを重合して得られたポリマー(場合によってはポリマーの混合物）も含まれる。同様にして他のポリマー溶液、または分散液中で重合性モノマーを重合して得られ

たポリマー（場合によってはポリマー混合物）も含まれ、これらも本明細書では、アクリル変性ポリエステル樹脂や、アクリル変性ポリウレタン樹脂とする。なお、アクリル樹脂において使用される上記したポリエステル、ポリウレタンは、上記したバインダー成分としてのポリエステル、ポリウレタンとして例示されたものから適宜選択して使用できる。

また、アクリル樹脂は、基材フィルムとの密着性をより向上させるために、ヒドロキシル基、アミノ基を含有してもよい。

[0135] 上記重合性モノマーとしては、特に限定はしないが、代表的な化合物として、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸のような各種カルボキシル基含有モノマー類、及びそれらの塩；２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、モノブチルヒドロキルフマレート、モノブチルヒドロキシイタコネートのような各種の水酸基含有モノマー類；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレートのような各種の（メタ）アクリル酸エステル類；（メタ）アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミドまたは（メタ）アクリロニトリル等のような種々の窒素含有化合物；スチレン、α－メチルスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエンのような各種スチレン誘導体、プロピオン酸ビニルのような各種のビニルエステル類；γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等の種々の珪素含有重合性モノマー類；燐含有ビニル系モノマー類；塩化ビニル、塩化ビリデンのような各種のハロゲン化ビニル類；ブタジエンのような各種共役ジエン類が挙げられる。

[0136] 樹脂層（Ｂ）の強度を向上させるために、架橋剤を併用することも可能である。架橋剤とは従来公知の材料を使用することができ、例えば、オキサゾリン化合物、エポキシ化合物、メラミン化合物、イソシアネート系化合物、カルボジイミド系化合物、有機珪素化合物等が挙げられる。樹脂層（Ｂ）の

強度を高くするという観点においては、メラミン化合物がより好ましい。また、２種類以上の架橋剤を併用することも可能である。

[0137] 本離型フィルムにおける樹脂層（Ｂ）には、フィルムの易滑性を向上させる目的で、粒子を含有することができるが、より好ましい形態は粒子を実質的に含有しないことである。樹脂層（Ｂ）に粒子を実質的に含有しないことで、剥離特性を安定化しつつ、離型成分の移行性を低くすることができる。

[0138] なお、実質的に含有しないとは、本発明の効果を阻害しない程度に少量であれば樹脂層（Ｂ）が粒子を含有してもよいことを意味し、例えば不可避的に混入される粒子が含まれてもよい。具体的な樹脂層（Ｂ）における粒子の含有量は、不揮発成分基準で、例えば０．０５質量％未満、好ましくは０．０１質量％未満、より好ましくは０．０００１質量％未満である。なお、不揮発成分基準の樹脂層（Ｂ）における粒子の含有量の範囲も、上記粒子の含有量と同じである。

[0139] さらに本発明の主旨を損なわない範囲において、樹脂層（Ｂ）には、必要に応じて消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、有機系潤滑剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、発泡剤、染料、顔料等を含有してもよい。

[0140] 樹脂層（Ｂ）において、不揮発成分中における離型剤の含有量は１０～７０質量％であることが好ましい。離型剤の含有量が１０質量％以上であると、良好なブロッキング防止性能が得られる。

樹脂層（Ｂ）において、非シリコーン系離型剤として長鎖アルキル基含有化合物を用いる場合、樹脂層（Ｂ）組成物中の全不揮発成分に占める割合として、長鎖アルキル基含有化合物は好ましくは５～９０質量％、より好ましくは１０～７０質量％、更に好ましくは２０～６０質量％、最も好ましくは２０～４０質量％の範囲である。長鎖アルキル基含有化合物の割合が上記範囲であると、良好なブロッキング防止性能が得られ、ブロッキングによる離型層の剥離特性の変化を軽減することで、よりフィルムに圧力が加わるロールの下巻き部分での離型層の重剥離化を大きく抑制できる。

[0141] 樹脂層（Ｂ）において、非シリコーン系離型剤としてワックスを用いる場

合、樹脂層（Ｂ）中の全不揮発成分に占める割合として、ワックスは好ましくは５～９０質量%、より好ましくは１０～８０質量%、さらに好ましく２５～７０質量%の範囲である。ワックスの割合が上記範囲であると、良好なブロッキング防止性能が得られ、ブロッキングによる離型層の剥離特性の変化を軽減することで、よりフィルムに圧力がかるロールの下巻き部分での離型層の重剥離化を大きく抑制できる。また、メラミン化合物と組み合わせて用いた場合には、重剥離化が進む場合がある。したがって、ワックスを用いる場合には、架橋剤等との組合せに注意する必要がある。一方、長鎖アルキル基含有化合物は以下のような問題がなく、より好ましいといえる。

好ましい組成物の組み合わせとして、長鎖アルキル基含有化合物とメラミン化合物、長鎖アルキル基含有化合物とオキサゾリン化合物、長鎖アルキル基含有化合物とメラミン化合物とオキサゾリン化合物、ワックスとメラミン化合物とオキサゾリン化合物の組み合わせが例示される。

[0142] 非シリコーン系離型剤として、ワックスが長鎖アルキル基含有化合物より、架橋剤との組合せによっては、重剥離化率が大きくなる要因（推定）に関しては、以下のように考えられる。

ワックスは撥水性以外にも、撥油性を有する特徴をもつ。それにより、組み合わせるメラミン化合物との相性が悪く、メラミン化合物がさらにはじきやすい状態になる。

一方、本願発明の重剥離化率評価は、高温（４０℃）、高湿度（９０％ＲＨ）下において、水分が介在した状態でプレス処理されるため、ワックスとメラミン化合物を組み合わせた樹脂層（Ｂ）表面には凝集物が生成しやすくなり、反対面のシリコーン離型層との接着性を向上させた結果、重剥離化率が大きくなったものと推察される。

上述の通り、従来の非シリコーン系離型剤では注目していなかった、撥油効果にも着目して、離型剤を選択し、樹脂層（Ｂ）を備えた、離型フィルムを構成している点に本願発明の特徴がある。

[0143] 樹脂層（Ｂ）において、帯電防止剤としてチオフェンまたはチオフェン誘

導体からなる化合物を用いる場合、樹脂層（Ｂ）の全不揮発成分に占める割合として、チオフェンまたはチオフェン誘導体からなる化合物は、好ましくは５～５０質量%、より好ましくは５～４０質量%、更に好ましくは５～３０質量%の範囲である。上記範囲であると、良好な帯電防止性が得ることができる。

[0144] 樹脂層（Ｂ）において、ポリヒドロキシ化合物は、樹脂層（Ｂ）の全不揮発成分に占める割合として、好ましくは１０～８０質量%、より好ましくは２０～７０質量%、更に好ましくは３０～６５質量%の範囲である。上記範囲であると、良好な帯電防止性を得ることができる。

[0145] 樹脂層（Ｂ）の全不揮発成分に占める割合として、バインダー成分は好ましくは５～５０質量%、より好ましくは５～４０質量%、さらに好ましくは５～３０質量%の範囲である。バインダー成分の割合が上記範囲であると、樹脂層（Ｂ）の強度が良好となり、ブロッキングを軽減することができる。

[0146] 樹脂層（Ｂ）の全不揮発成分に占める割合として、架橋剤は、好ましくは５～７０質量%、好ましくは１０～６０質量%、さらに好ましくは１５～５０質量%の範囲である。架橋剤の割合が上記範囲であると、樹脂層（Ｂ）の強度が良好となり、ブロッキングを軽減することができる。

[0147] ＜樹脂層（Ｂ）の特性＞

本発明における樹脂層（Ｂ）は、以下の特性を有することができる。

[0148] 本離型フィルムにおける、樹脂層（Ｂ）表面の粗さ（Ｒａ（Ｂ））は、２０ｎｍ以上であることが好ましく、より好ましくは２５～６０ｎｍ、より好ましくは３０～５５ｎｍ、更に好ましくは３８～５０ｎｍの範囲である。２０ｎｍ以上であると、離型層を設けたあとにロールの状態で、ブロッキングが発生し難くなる。一方、表面粗さが６０ｎｍ以下であると、本離型フィルムをロール状に巻き取った際、フィルムの凹凸が離型層に転写することがなく、離型層の剥離特性が維持される。

[0149] 樹脂層（Ｂ）の厚みは、好ましくは０．００５～０．２５μｍ、より好ましくは０．００８～０．１５μｍ、更に好ましくは０．０１～０．１０μｍ

である。樹脂層（Ｂ）の厚みを０．２５μｍ以下とすることで、本離型フィルムをロール状に巻き取った際に樹脂層（Ｂ）中の非シリコーン系離型剤成分が離型層へ移行することが抑えられ、樹脂層（Ｂ）の厚みが０．００５μｍ以上であれば、良好なブロッキング防止性を付与できる。なお、樹脂層（Ｂ）中には、各種化合物の未反応物、反応後の化合物、あるいはそれらの混合物が存在しているものと推測できる。

[0150] 樹脂層（Ｂ）表面の表面固有抵抗率は、好ましくは1×10^{12}Ω／□以下、より好ましくは1×10^{10}Ω／□以下、さらに好ましくは1×10^{8}Ω／□以下、最も好ましくはである1×10^{6}Ω／□以下である。表面固有抵抗率の下限は特にないが、帯電防止剤のコストを勘案すると1×10^{4}Ω／□以上とするのが好ましい。樹脂層（Ｂ）の表面固有抵抗率が低いほど、帯電防止性が良好であり、工程内でのフィルムの帯電を抑え異物等の付着を防止することができる。

[0151] 樹脂層（Ｂ）の常態剥離力は、好ましくは４００～２０００ｇ／２５ｍｍ、より好ましくは４００～１５００ｇ／２５ｍｍ、更に好ましくは４００～１０００ｇ／２５ｍｍである。樹脂層（Ｂ）の常態剥離力を２０００ｇ／２５ｍｍ以下とすることで、良好なブロッキング防止性が付与でき、本離型フィルムをロール状に巻き取った際、フィルムにより圧力が加わるロールの下巻き部分での樹脂層（Ａ）の重剥離化を抑制することができる。

[0152] 樹脂層（Ｂ）の表面自由エネルギーは、好ましくは５０ｍＮ／ｍ以下、より好ましくは４０ｍＮ／ｍ以下、更に好ましくは３０ｍＮ／ｍ以下である。樹脂層の表面自由エネルギーが５０ｍＮ／ｍ以下とすることで、良好なブロッキング防止性が付与でき、本離型フィルムをロール状に巻き取った際、フィルムにより圧力が加わるロールの下巻き部分での離型層（Ａ）の重剥離化を抑制することができる。表面自由エネルギーの詳細は、実施例に記載の通りである。

[0153] 樹脂層（Ｂ）の２５℃における弾性率は、５００ＭＰａ以上であることが好ましい。ここでいう弾性率は、ナノインデンターにより測定された値であ

る。弾性率が５００ＭＰａ以上であると、本離型フィルムをロール状に巻き取った際、フィルムにより圧力が加わるロールの下巻き部分でも樹脂層（Ａ）の重剥離化が生じない。

[0154] ＜下引き層＞

本離型フィルムは、樹脂層（Ａ）あるいは樹脂層（Ｂ）の少なくとも一方の層と基材フィルムとの間に下引き層を備えることが好ましい。下引き層は、樹脂層（Ａ）と基材フィルムの間、又は樹脂層（Ｂ）と基材フィルムの間のいずれかに備えていてもよく、また両方に備えていてもよい。

[0155] 下引き層は、フィルムと樹脂層（Ａ）あるいは樹脂層（Ｂ）との密着性を向上させる目的で用いられるだけではなく、離型フィルムに各種の機能を付与する目的に用いられる。下引き層としては、例えば、樹脂層（Ａ）上に設けられた粘着剤層などの機能層を剥離する工程における剥離帯電を抑え、異物等の付着を防止するための帯電防止性能、高温長時間で熱処理を行う場合に、ポリエステルフィルムからのオリゴマーの析出を封止するオリゴマー封止性能等が挙げられる。本離型フィルムにおいては、帯電防止性能を有する下引き層であることが好ましい。なお、前記下引き層は、単層であっても、２層以上の構成でも構わない。

[0156] 帯電防止性能を有する下引き層には、帯電防止剤として、例えば前記チオフェンまたはチオフェン誘導体からなる化合物に、他の陰イオン化合物によりドーピングされた重合体、またはチオフェンまたはチオフェン誘導体からなる化合物中に陰イオン基を持ち自己ドープされた重合体、あるいは、アルキルスルホン酸イオンを対イオンとする単量体を成分として含む重合体を用いることができる。

なお、本離型フィルムにおいては、良好な帯電防止性能を有する観点から、チオフェンまたはチオフェン誘導体からなる化合物を含有する下引き層であることがより好ましい。

[0157] 帯電防止性能を有する下引き層の形成には、帯電防止性能を良好にする目的で、前記一般式（９）で示されるポリグリセリン、及びポリグリセリンへ

のアルキレンオキサイド付加物から選ばれる１種以上の化合物またはその誘導体を用いることが好ましい。

[0158] 帯電防止性能を有する下引き層は、バインダー成分を含有してもよい。バインダーとしては、従来公知の各種のポリマー、例えばポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂等を使用することができる。下引き層の透明性、帯電防止性向上の観点から、ウレタン樹脂が好ましい。

[0159] 下引き層の強度を向上させるために、架橋剤を併用することも可能である。架橋剤とは従来公知の材料を使用することができ、例えば、オキサゾリン化合物、エポキシ化合物、メラミン化合物、イソシアネート系化合物、カルボジイミド系化合物、有機珪素化合物等が挙げられる。下引き層の強度を高くするという観点においては、メラミン化合物がより好ましい。２種類以上の架橋剤を併用することも可能である。

[0160] 下引き層において、帯電防止剤としてチオフェンまたはチオフェン誘導体からなる化合物を用いる場合、下引き層の全不揮発成分に占める割合として、チオフェンまたはチオフェン誘導体からなる化合物は、好ましくは５～５０質量%、より好ましくは５～４０質量%、更に好ましくは５～３０質量%の範囲である。上記範囲であると、良好な帯電防止性が得ることができる。

[0161] 下引き層において、ポリグリセリン、及びポリグリセリンへのアルキレンオキサイド付加物から選ばれる１種以上の化合物またはその誘導体は、下引き層の全不揮発成分に占める割合として、好ましくは１０～８０質量%、より好ましくは２０～７０質量%、更に好ましくは３０～６５質量%の範囲である。上記範囲であると、良好な帯電防止性を得ることができる。

[0162] 下引き層の全不揮発成分に占める割合として、バインダー成分は好ましくは５～５０質量%、より好ましくは５～４０質量%、さらに好ましくは５～３０質量%の範囲である。バインダー成分の割合が上記範囲であると、下引き層の強度が良好となり、帯電防止性を良好とすることができる。

[0163] 下引き層の全不揮発成分に占める割合として、架橋剤は、好ましくは５～

７０質量%、好ましくは１０～６０質量%、さらに好ましくは１５～５０質量%の範囲である。架橋剤の割合が上記範囲であると、下引き層の強度が良好となり、ブロッキングを軽減することができる。

[0164] オリゴマー封止性能を有する下引き層には、アルミニウム、チタン、ジルコニウムから選ばれる１種または２種以上の金属元素を含む有機化合物を含有するオリゴマー封止性を有する下引き層を設けてもよい。

[0165] オリゴマー封止性を有する下引き層は、基材フィルムの上に直接に設けられてもよいし、前記帯電防止性を有する下引き層の上に設けられてもよい。

[0166] なお、下引き層中には、樹脂組成物の各種化合物の未反応物、反応後の化合物、あるいはそれらの混合物が存在しているものと推測できる。

[0167] ＜下引き層の特性＞

帯電防止性能を有する下引き層の厚みは、好ましくは０．００５μｍ以上０．２５μｍ以下、より好ましくは０．００８μｍ以上０．１５μｍ以下、さらに好ましくは０．０１μｍ以上０．１０μｍ以下である。下引き層の厚みが上記の範囲内であれば、良好な帯電防止性を付与できる。

[0168] 帯電防止性能を有する下引き層表面の表面固有抵抗率は、好ましくは1×10^{12}Ω／□以下、より好ましくは1×10^{10}Ω／□以下、さらに好ましくは1×10^{8}Ω／□以下、最も好ましくは1×10^{6}Ω／□以下である。表面固有抵抗率の下限は特にないが、帯電防止剤のコストを勘案すると1×10^{4}Ω／□以上とするのが好ましい。樹脂層（Ｂ）の表面固有抵抗率が低いほど、帯電防止性が良好であり、工程内でのフィルムの帯電を抑え異物等の付着を防止することができる。

[0169] ＜樹脂層（Ｂ）および下引き層の形成方法＞

次に樹脂層（Ｂ）および下引き層の形成方法について説明する。

[0170] 樹脂層（Ｂ）および下引き層の形成は、塗工液をフィルムにコーティングすることにより設けられ、フィルム製造工程内で行うインラインコーティングにより設けられても、また、一旦製造したフィルム上に系外で塗布する、いわゆるオフラインコーティングを採用してもよい。より好ましくはインラ

インコーティングである。

[0171] インラインコーティングは、ポリエステルフィルム製造の工程内でコーティングを行う方法であり、具体的には、ポリエステルを溶融押し出ししてから延伸後熱固定して巻き上げるまでの任意の段階でコーティングを行う方法である。通常は、溶融、急冷して得られる未延伸シート、延伸された一軸延伸フィルム、熱固定前の二軸延伸フィルム、熱固定後で巻き上げ前のフィルムの何れかにコーティングする。

以下に限定するものではないが、例えば逐次二軸延伸においては、特に長手方向（縦方向）に延伸された一軸延伸フィルムにコーティングした後に横方向に延伸する方法が優れている。かかる方法によれば、製膜と樹脂層（Ｂ）の形成を同時に行うことができるため製造コスト上のメリットがあり、また、コーティング後に延伸を行うために、樹脂層（Ｂ）の厚みを延伸倍率により変化させることもでき、オフラインコーティングフィルムに比べ、薄膜コーティングをより容易に行うことができる。また、延伸前にフィルム上に樹脂層（Ｂ）を設けることにより、樹脂層（Ｂ）をポリエステルフィルムと共に延伸することができ、それにより樹脂層（Ｂ）をポリエステルフィルムに強固に密着させることができる。

さらに、二軸延伸ポリエステルフィルムの製造において、クリップ等によりフィルム端部を把持しつつ延伸することで、フィルムを縦及び横方向に拘束することができ、熱固定工程において、しわ等が入らず平面性を維持したまま高温をかけることができる。それゆえ、塗布後に施される熱処理が他の方法では達成されない高温とすることができるために、オフラインコートと比較して樹脂層（Ｂ）および下引き層の硬化がより進み、更に強固な塗膜を作ることができる。

[0172] インラインコーティングによって樹脂層（Ｂ）を設ける場合は、上述の一連の化合物を水溶液または水分散体として、固形分濃度（全不揮発成分）が０．１～５０質量％程度を目安に調整した樹脂層（Ｂ）組成物をポリエステルフィルム上に塗布する要領にて基材フィルムを製造するのが好ましい。

[0173] フィルムに樹脂層（Ｂ）組成物、あるいは下引き層組成物を塗布する方法としては、例えば、エアドクターコート、ブレードコート、ロッドコート、バーコート、ナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバースロールコート、トランスファロールコート、グラビアコート、キスロールコート、キャストコート、スプレイコート、カーテンコート、カレンダコート、押出コート等従来公知の塗布方法を用いることができる。

[0174] フィルム上に樹脂層（Ｂ）および下引き層を形成する際の乾燥および硬化条件に関しては、特に限定されるわけではなく、インラインコーティングにより樹脂層（Ｂ）を設ける場合、好ましくは、７０～２７０℃で３～２００秒間、より好ましくは１００～２６０℃、さらに好ましくは１１０～２５０℃で、１０～１００秒を目安として熱処理を行うのがよい。

[0175] 一方、例えば、オフラインコーティングにより樹脂層（Ｂ）を設ける場合、好ましくは、８０～２００℃で３～４０秒間、より好ましくは１００～１８０℃で３～４０秒間を目安として熱処理を行うのがよい。

[0176] オフラインコーティングあるいはインラインコーティングに係わらず、必要に応じて熱処理と紫外線照射等の活性エネルギー線照射とを併用してもよい。本発明における離型フィルムを構成するフィルムにはあらかじめ、コロナ処理　、プラズマ処理等の表面処理を施してもよい。

[0177] ＜＜離型フィルムの積層構成＞＞

本発明における離型フィルムは、積層構成としてもよく、好ましい形態としては、本離型フィルムの樹脂層（Ａ）側の面に粘着層を積層した形態が挙げられる。より好ましい形態としては、本離型フィルムを第一離型フィルムとし、本離型フィルムの樹脂層（Ａ）側に粘着層、本離型フィルムの樹脂層（Ａ）が貼り合わされた粘着層の他方の面に本離型フィルムとは剥離力の異なる離型フィルムを第二離型フィルムとし、貼り合わされたものが挙げられる。更に好ましい形態としては、粘着層が光学用透明粘着シート（ＯＣＡ）であり、本離型フィルムを剥離力の軽い側の離型フィルムとして使用・貼り合わされたものが挙げられる。なお、粘着層は、単層であっても、２層以上

の構成であってもよい。

また、上記「本離型フィルムとは剥離力の異なる離型フィルム」とは、実施例に記載の通りの測定方法で評価した離型フィルムの剥離力が本離型フィルムの樹脂層（Ａ）側の剥離力とは異なることを意味する。また、本離型フィルムとは剥離力の異なる離型フィルムとしては、本離型フィルムの樹脂層（Ａ）の剥離力より大きいことが好ましく、具体的には、剥離力が１．５～１０倍のものが好ましく、１．５～８倍のものがより好ましく、１．５～６倍程度のものが更に好ましい。前記剥離力を満足することで、本離型フィルムの樹脂層（Ａ）が本来剥離する必要のない場面において剥離する不具合を低減することができる。

[0178] ＜粘着層＞

粘着層に関して、以下に説明する。

粘着層は、粘着剤組成物からなる層であり、アクリル系樹脂を主成分樹脂とするアクリル系粘着剤組成物であっても、ゴムを主成分とするゴム系粘着剤組成物であっても、ウレタン系樹脂を主成分とするウレタン系粘着剤組成物であっても、シリコーン樹脂を主成分とするシリコーン系粘着剤組成物であってもよい。中でも、粘着剤組成物は、粘着力と剥離力をバランス良く調整することができ、且つ、安価である点から、アクリル系樹脂を主成分とするアクリル系粘着剤組成物が好ましい。

なお、上記「主成分樹脂」とは、粘着剤組成物を構成する樹脂の中でも最も質量割合の高い樹脂を意味する。例えば、粘着剤組成物を構成する樹脂全量の５０質量％以上、好ましくは６０質量％以上、より好ましくは７０質量％以上を占める成分を意味する。なお、上限としては１００質量％であるが、通常９９．９９質量％である。

[0179] （アクリル系樹脂）

粘着剤組成物の主成分樹脂であるアクリル系樹脂としては、（メタ）アクリル系重合体を挙げることができる。

（メタ）アクリル系重合体は、（メタ）アクリル酸アルキルエステルを主

な構成単位とする重合体である。（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、（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ｎ－プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸ｓｅｃ－ブチル、（メタ）アクリル酸ｔ－ブチル、（メタ）アクリル酸ｎ－ペンチル、（メタ）アクリル酸ｎ－ヘキシル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸４－ｔ－ブチルシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸トリシクロデカニル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンタエニル、（メタ）アクリル酸アダマンチル等を挙げることができる。これらは１種のみで用いても２種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの中でも、（メタ）アクリル系重合体を構成する他の（メタ）アクリレートとの相溶性、硬化樹脂層（Ｂ）（B）の耐熱性の点から、（メタ）アクリル酸メチルが好ましい。（メタ）アクリル系重合体を形成する単量体中における（メタ）アクリル酸アルキルエステルの含有割合は、例えば５０質量％以上であるが、好ましくは６０～９９．９９質量％、より好ましくは７５～９８．９質量％、さらに好ましくは８７～９７．８質量％である。なお、（メタ）アクリル系重合体はラジカル重合可能な二重結合を有するものであってもよい。

[0180] （メタ）アクリル系重合体は、ガラス転移温度、機械物性、相溶性等を良好にすることを目的として、（メタ）アクリル酸アルキルエステル以外の（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸、その他ビニル基を有する化合物を共重合することができる。

共重合成分として使用できる前記（メタ）アクリル酸アルキルエステル以外の（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、後述する（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキル、（メタ）アクリル酸メトキシメチル、（メタ）アクリル酸メトキシエチル、（メタ）アクリル酸エトキシメチル、（メタ）アクリル酸エトキシエチル等の（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸γ－ブチロラクトン等を挙げ

ることができる。

前記ビニル基を有する化合物としては、ジメチルアクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド等のアクリルアミド系化合物、スチレン、α－メチルスチレン、ｐ－メトキシスチレン等のスチレン系化合物、無水マレイン酸等を挙げることができる。

また、これら以外の後述する（ａ１）成分、（ａ２）成分も適宜使用することができる。

[0181] 本発明において、（メタ）アクリル系重合体を構成する単量体は、（メタ）アクリル酸アルキルエステルに加えて、共重合成分としては、後述する架橋剤との反応点となる点でアクリルモノマー（ａ１）を含有してもよい。

[0182] アクリルモノマー（ａ１）は、その他の共重合成分と共重合されアクリル系樹脂となった際に、架橋構造の反応点となるものであり、後述する架橋剤の含有する官能基と反応しうる官能基を含有するモノマーを用いればよい。このようなアクリルモノマー（ａ１）としては、例えば、水酸基含有モノマー、アミノ基含有モノマー、アセトアセチル基含有モノマー、イソシアネート基含有モノマー、グリシジル基含有モノマー等を挙げることができる。これらの中でも、架橋剤と効率的に架橋反応ができる点で水酸基含有モノマーが好ましく用いられる。アクリルモノマー（ａ１）は１種を単独で用いてもよいし、２種以上を併用して用いてもよい。

[0183] 水酸基含有モノマーとしては、例えば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、５－ヒドロキシペンチル（メタ）アクリレート、６－ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、８－ヒドロキシオクチル（メタ）アクリレート等のアクリル酸ヒドロキシアルキルエステル；カプロラクトン変性２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等のカプロラクトン変性モノマー；ジエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等のオキシアルキレン変性モノマー；２－アクリロイロキシエチル２－ヒドロキシエチルフタル酸、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド等の１級水酸基含有

モノマー；２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、３－クロロ２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等の２級水酸基含有モノマー；２，２－ジメチル２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の３級水酸基含有モノマーを挙げることができる。

[0184] 上記水酸基含有モノマーの中でも、架橋剤との反応性に優れる点で１級水酸基含有モノマーが好ましく、更には、２－ヒドロキシエチルアクリレートを使用することが、ジ（メタ）アクリレート等の不純物が少なく、製造しやすい点で特に好ましい。

[0185] なお、本発明で使用する水酸基含有モノマーとしては、不純物であるジ（メタ）アクリレートの含有割合が、０．５質量％以下のものを用いることも好ましく、更に０．２質量％以下、殊には０．１質量％以下のものを使用することが好ましい。水酸基含有モノマーとしては、具体的には、２－ヒドロキシエチルアクリレート、２－ヒドロキシプロピルアクリレート、４－ヒドロキシブチルアクリレートなどが特に好ましく、これらは低分子量であるため精製しやすい点で好ましい。

[0186] アミノ基含有モノマーとしては、例えば、ｔ－ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート、エチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

[0187] アセトアセチル基含有モノマーとしては、例えば、２－（アセトアセトキシ）エチル（メタ）アクリレート、アリルアセトアセテート等を挙げることができる。

[0188] イソシアネート基含有モノマーとしては、例えば、２－アクリロイルオキシエチルイソシアネート、２－メタクリロイルオキシエチルイソシアネートやそれらのアルキレンオキサイド付加物等を挙げることができる。

[0189] グリシジル基含有モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸アリルグリシジル等を挙げることができる。

[0190] （メタ）アクリル系重合体を構成する単量体中におけるアクリルモノマー（ａ１）の含有量は、好ましくは０．０１～２０質量％、更に好ましくは０．１～１０質量％、その中でも特に０．２～３質量％である。アクリルモノマー（ａ１）が上記下限値以上とすると、架橋時の架橋点が適切となるため、架橋後の凝集力が良好となる。また、上記上限値以下とすると、（ａ１）成分に起因して粘着力が低下することを防止できる。

[0191] また、（メタ）アクリル系重合体を構成する単量体は、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、又は（メタ）アクリル酸アルキルエステル及び（ａ１）成分に加えて、必要に応じて、共重合成分として、（ａ１）以外の共重合性モノマー（ａ２）を含有することもできる。

共重合性モノマー（ａ２）としては、例えば、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシ化ｏ－フェニルフェニル（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、スチレン等の芳香環含有モノマー、（メタ）アクリロイルモルホリン、ジメチル（メタ）アクリルアミド、ジエチル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアミド等のアミド系モノマー、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アルキルビニルエーテル、ビニルトルエン、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、イタコン酸ジアルキルエステル、フマル酸ジアルキルエステル、アリルアルコール、アクリルクロライド、メチルビニルケトン、Ｎ－アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアリルビニルケトン等を挙げることができる。

[0192] （メタ）アクリル系重合体を形成する単量体中における共重合性モノマー（ａ２）の含有割合は、好ましくは０～２０質量％、更に好ましくは１～１５質量％、その中でも特に２～１０質量％であり、共重合性モノマー（ａ２）の含有量が上記範囲内であると（ａ２）成分に起因して粘着特性が低下す

るのを防止できる。

本発明では、フォルダブルディスプレイへの適用を考慮して、粘着剤層への柔軟性を付与する観点から、２－エチルヘキシルアクリレートおよび／またはブチルアクリレートを含むことが好ましい。

[0193] 粘着剤組成物は、上記主成分樹脂以外、必要に応じて、架橋剤、その他（主成分樹脂及び架橋剤以外）の粘着剤成分を構成する樹脂（例えば、アクリル系樹脂、ゴム、シリコーン樹脂、ウレタン樹脂）を含有してもよい。

[0194] （架橋剤）

粘着剤組成物は、その硬化方法に応じて架橋剤を含有することができる。

架橋剤としては、例えば、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、アジリジン系架橋剤、メラミン系架橋剤、アルデヒド系架橋剤、アミン系架橋剤などを挙げることができる。中でも、基材との密着性向上、あるいはアクリル系樹脂との反応性の点で、イソシアネート系架橋剤が好適に用いられる。架橋剤は、単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

架橋剤の含有量は、主成分樹脂１００質量部に対して、０．０１～１０質量部であることが好ましく、更に好ましくは０．０５～５質量部、その中でも０．１～３質量部である。架橋剤の含有量が上記範囲内であれば、凝集力が不足することもなく、所望する耐久性を得ることができる一方、柔軟性および粘着力が低下するのを防ぐことができる。

[0195] なお、硬化反応に関して、活性エネルギー線を照射する光硬化による場合は、架橋剤として、粘着剤組成物に多官能（メタ）アクリレートを配合することが好ましい。かかる多官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、グリセリンポリグリシジルエーテルポリ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

[0196] （その他の粘着剤成分を構成する樹脂）

粘着剤組成物は、上記主成分樹脂、架橋剤以外、必要に応じて、主成分樹脂及び架橋剤以外の粘着剤成分を構成する樹脂（例えば、アクリル系樹脂、ゴム、シリコーン樹脂、ウレタン樹脂）を含有してもよい。

例えば、ロジン、ロジンエステル、水添ロジンエステル、フェノール樹脂、芳香族変性テルペン樹脂、脂肪族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、スチレン系樹脂、キシレン系樹脂等の粘着付与剤、シランカップリング剤、帯電防止剤、着色剤、充填剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、機能性色素等の従来公知の添加剤や、紫外線あるいは放射線照射により呈色あるいは変色を起こすような化合物などの添加剤を配合することができる。

これら添加剤の配合量は、粘着剤組成物（不揮発成分基準）全体の１０質量％以下であることが好ましく、さらに好ましくは５質量％以下であり、添加剤として分子量が１万よりも低い低分子成分は極力含まないことが耐久性に優れる点で好ましい。

[0197] ＜粘着層の形成方法＞

粘着層の形成方法は特に限定されず、上記粘着剤組成物を本剥離フィルムの樹脂層（Ａ）上に塗布した後に、適宜乾燥し、硬化などすることで形成してもよい。また、上記粘着剤組成物を基材フィルムあるいは本剥離フィルムとは剥離力の異なる離型フィルム上に塗布し、適宜乾燥し、硬化などした後に、本剥離フィルムとは剥離力の異なる離型フィルムを備えた面とは反対の面に本剥離フィルムの離型層（Ａ層）を貼り合わせることで形成してもよい。

粘着剤組成物は、架橋剤や、主成分樹脂に応じて硬化させればよく、加熱により硬化してもよいし、紫外線などの光照射により硬化してもよい。また、上記粘着剤組成物は、適宜有機溶剤などに希釈したうえで離型層などの上に塗布してもよい。

[0198] ＜粘着層の特性＞

（粘着層の厚み）

本粘着層の厚みは、特に限定するものではない。例えば、十分な粘着力を付与したり、粘着剤を貼り合わせる基材の凹凸や段差を埋めたりする点から、０．１μｍ以上であることが好ましく、中でも０．５μｍ以上、その中でも１μｍ以上であるのが更に好ましい。その一方、材料の使用効率や透過度、アウトガスの観点から、１００００μｍ以下であるのが好ましく、中でも３０００μｍ以下、その中でも１０００μｍ以下であるのが更に好ましい。

[0199]（粘着層の弾性率）

本発明において粘着層は、２５℃における弾性率が、６．０ＭＰａ以下であることが好ましい。ここでいう弾性率は、ナノインデンターにより測定された値である。弾性率が６．０ＭＰａ以下となることで、粘着層は変形に対する追従性が良好となり、フォルダブルディスプレイ用途に適用可能となる。これらの観点から、粘着層の弾性率は、より好ましくは５．０ＭＰａ以下、さらに好ましくは４．０ＭＰａ以下、その中でも特に３．０ＭＰａ以下である。また、粘着層の２５℃における弾性率は、粘着層形成性の観点から、０．５ＭＰａ以上が好ましく、１．０ＭＰａ以上がより好ましく、１．５ＭＰａ以上がさらに好ましい。

[0200]（粘着層のガラス転移温度（Ｔｇ））

ガラス転移温度は下記のＦｏｘの式より算出されるものである。

$$\frac{1}{Tg}=\frac{Wa}{Tga}+\frac{Wb}{Tgb}+\cdots+\frac{Wn}{Tgn}$$

Ｔg：共重合体のガラス転移温度（Ｋ）

Ｔｇａ：モノマーＡのホモポリマーのガラス転移温度（Ｋ）

Wa：モノマーＡの重量分率

Ｔｇｂ：モノマーＢのホモポリマーのガラス転移温度（Ｋ）

Wb：モノマーＢの重量分率

Ｔｇｎ：モノマーＮのホモポリマーのガラス転移温度（Ｋ）

Wn：モノマーＮの重量分率

（Wa＋Wb＋・・・＋Wn＝１）

[0201] 本発明では、フォルダブルディスプレイへの適用を考慮して、Ｔｇが－５５℃から－７０℃の範囲が好ましく、さらに好ましくは－５８℃から－６８℃の範囲である。

上記範囲を満足することで、折り曲げのような、変形に対する追従性が良好な粘着層を得ることができる。

[0202] ＜＜フィルム積層体の使用方法＞＞

本フィルム積層体は、様々な積層構成として使用できる。例えば、上記粘着層付き離型フィルムは、粘着層表面に光学部材を貼り合わせたフィルム積層体としてもよい。このようなフィルム積層体は、本離型フィルムを剥がして、露出された粘着層により光学部材を被着体に貼り合わせることで作成することができる。光学部材としては、例えば、偏光板、タッチセンサーなどを挙げることができる。また、自動車に搭載されるタッチパネルなどの車載用光学部材であってもよい。

[0203] （偏光板）

偏光板の材料および構成は任意であり、例えば、ヨウ素を配向色素として用いた延伸ポリビニルアルコールフィルムに保護フィルムとしてＴＡＣ（トリアセチルセルロース）フィルムを積層したものが、この種の偏光板として広く実用化されている。また、偏光板は、表面に、実質的に位相差を有しないハードコート、防眩、低反射、帯電防止などの機能を持つ層構成を有するものであってもよい。

[0204] （タッチセンサー）

タッチセンサーは、ユーザが画面に表示される画像を指やタッチペンなどで接触する場合、この接触に反応してタッチ地点を把握する部材であり、センサー技術により、静電容量方式、抵抗膜方式、赤外線または超音波などを利用した表面波方式などの方法が例示される。

一般にタッチセンサーは液晶表示パネル、有機ＥＬなどの表示装置に搭載

される。

また、近年、ガラス基板の代替として、フレキシブル性に着目して、基材フィルムを用いる傾向にあり、タッチセンサーフィルムを使用することが好ましい。タッチセンサーフィルムは、感知電極の機能を実行するためのパターン化した透明導電層を設けるのが一般的である。

[0205] また、フィルム積層体は、上記粘着層付き離型フィルムと、他の離型フィルムとを備え、粘着層付き離型フィルムが粘着層を介して他の離型フィルムに貼り合わされた層構造を有してもよい。このような層構造を有するフィルム積層体は、本離型フィルム／粘着層／他の離型フィルム構成からなり、両面粘着シートとして使用できる。

他の離型フィルムは、樹脂フィルムなどの基材表面に離型層が形成されたものであり、離型層が形成された面が粘着層に貼り合わされるとよい。他の離型フィルムの離型層は、上記した本離型層以外を使用するとよい。

[0206] 上記構造を有するフィルム積層体は、本離型フィルムの離型層の弾性率（ＭＡ）と他の離型フィルムの離型層の弾性率（ＭＢ）との比率（ＭＢ／ＭＡ）が、４～３０の範囲が好ましく、さらに好ましくは４～２５の範囲である。弾性率の範囲が上記範囲を満足することで、フィルム積層体において、本来剥離する必要のない場面において、本離型フィルムが剥離する不具合を低減することができる。

[0207] 上記した他の離型フィルムが貼り合わされたフィルム積層体は、本離型フィルムを剥離して、残された粘着層付き離型フィルムの露出する粘着層表面を光学部材に貼り合わせて使用するとよい。そして、その後、当該粘着層付き離型フィルムの粘着層から、他の離型フィルムを剥離するとよい。また、その後、再度、光学部材に貼り付けられた前記粘着層上に本離型フィルムを貼り付けることもできる。このように本発明の離型フィルムは、超軽剥離性でかつ移行性も低いので、いわゆる離型フィルムの再剥離使用も可能である。

[0208] なお、他の離型フィルムは、０．３ｍ／ｍｉｎの剥離速度で１８０°剥離

で測定される常態剥離力が、本離型フィルムの常態剥離力より大きく、具体的には本離型フィルムの常態剥離力の２～１０倍程度のものが好ましく、さらに好ましくは２～６倍である。前記剥離力比率を満足することで、本離型フィルムが本来、剥離する必要のない場面において剥離する不具合を低減することができる。

[0209] 上記した離型フィルム及びフィルム積層体は、車載用に使用されることが好ましい。車載用に使用される場合、夏場の高温雰囲気下、あるいは冬場の低温環境下に晒されても、高い粘着力を維持するために、粘着層の粘着力を高くする必要がある。本離型フィルムは、超軽剥離性を実現できるので、粘着層の粘着力が高くても剥離性能が良好となる。

[0210] ＜＜＜語句の説明など＞＞＞

本発明においては、「フィルム」と称する場合でも「シート」を含むものとし、「シート」と称する場合でも「フィルム」を含むものとする。

また、画像表示パネル、保護パネル、タッチパネル等のように「パネル」と表現する場合、板体、シート及びフィルムを包含するものである。

[0211] 本発明において、「Ｘ～Ｙ」（Ｘ，Ｙは任意の数字）と記載した場合、特にことわらない限り「Ｘ以上Ｙ以下」の意と共に、「好ましくはＸより大きい」或いは「好ましくはＹより小さい」の意も包含するものである。

また、「Ｘ以上」（Ｘは任意の数字）と記載した場合、特にことわらない限り「好ましくはＸより大きい」の意を包含し、「Ｙ以下」（Ｙは任意の数字）と記載した場合、特にことわらない限り「好ましくはＹより小さい」の意も包含するものである。

実施例

[0212] 以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例および比較例における評価方法は下記のとおりである。

[0213] （１）ポリエステルの極限粘度の測定方法

ポリエステルに非相溶な他のポリマー成分および顔料を除去したポリエス

テル１ｇを精秤し、フェノール／テトラクロロエタン＝５０／５０（質量比）の混合溶媒１００ｍｌを加えて溶解させ、３０℃で測定した。

[0214] （２）平均粒径（ｄ５０：μｍ）の測定方法

遠心沈降式粒度分布測定装置（株式会社島津製作所社製ＳＡ－ＣＰ３型）を使用して測定した等価球形分布における積算（質量基準）５０％の値を平均粒径とした。

[0215] （３）樹脂層（Ａ）の膜厚の測定方法

裏面からの反射を抑えるために、あらかじめ、試料フィルムの測定裏面に黒テープ（ニチバン（株）製「ビニールテープＶＴ－５０」）を貼った。測定には、分光光度計（日本分光（株）製　紫外可視分光光度計「Ｖ－６７０」）を使用して、波長範囲３００～８００ｎｍでの絶対反射率を、同期モード、入射角５°、Ｎ偏光、レスポンス　Ｆａｓｔ、データ取得間隔１．０ｎｍ、バンド幅１０ｎｍ、走査速度１０００ｍ／ｍｉｎの条件で測定した。この測定で得られたデータと、シリコーンの屈折率を１．４３として計算したデータとを比較することで、膜厚を求めた。

[0216] （４）樹脂層（Ｂ）、および下引き層の膜厚の測定方法

硬化樹脂層（Ｂ）の表面をRuO_4で染色し、エポキシ樹脂中に包埋した。その後、超薄切片法により作成した切片をRuO_4で染色し、塗布層断面をＴＥＭ（株式会社日立ハイテクノロジーズ製　Ｈ－７６５０、加速電圧１００ｋＶ）を用いて測定した。

[0217] （５）表面固有抵抗率の測定

低抵抗率計（三菱ケミカル（株）製、「ロレスタＧＰ　ＭＣＰ－Ｔ６００」）を使用し、温度２３℃，相対湿度５０％の測定雰囲気でサンプルを３０分間調湿後に表面固有抵抗率の測定を行い、１分後の値を表面固有抵抗率とした。抵抗値が測定可能な範囲の上限を超えていた場合は測定不可とした。

[0218] （６）平均表面粗さの測定

ＪＩＳ　Ｂ　０６０１－２００１に準拠した表面粗度計（（株）小坂研究所製、二次元粗度計「ｓｕｒｆｃｏｒｄｅｒ　ＳＥ３５００」）を用いて、

樹脂層（Ｂ）の算術平均粗さ（Ｒａ）を測定した。また、反離型面の最大断面高さ（Ｒｔ）を測定した。Ｒｔは、評価長さにおける粗さ曲線の山高さＲｐの最大値と谷深さＲｖの最大値との和として求めることができる。

[0219] （７）硬化型シリコーン樹脂の分子量測定

ＧＰＣ測定装置を使用して、クロマトグラムを測定し、標準ポリスチレンを使用した検量線に基づいて数平均分子量（Ｍｎ）及び質量平均分子量（Ｍｗ）を求め、表２に示した。具体的には、測定用の試料４ｍｇを、４ｍＬのＴＨＦに溶解して測定溶液とし、測定溶液１００μＬをＧＰＣ測定装置に注入して測定した。溶離液にはテトラヒドロフラン（Ｔ　ＨＦ）を使用した。分析には東ソー（株）製「Ｅｃｏｓｅｃ８３２０」を使用し、ガードカラムには東ソー（株）製「ＴＳＫｇｅｌ　ｇｕａｒｄｃｏｌｕｍｎ　ＨＸＬ－Ｌ」、カラムには東ソー（株）製「ＴＳＫｇｅｌ　ＧＭＨＸＬ」を４本連結して使用した。また、　オーブンの温度は４０℃、ＴＨＦ流量１．０ｍＬ／分の条件で分析を行い、検出にはＲＩ　を用いた。

[0220] （８）硬化型シリコーン樹脂の組成分析

実施例・比較例で用いた硬化型シリコーン樹脂の組成分析を、４００ＭＨｚ－ＮＭＲ（Ｂｒｕｋｅｒ　Ａｖａｎｃｅ４００Ｍ）を用いて行いた。^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定には、溶媒としてＣＤＣｌ$_{3}$を用い、ジメチルシロキサンのメチル基に由来するピークを化学シフト基準として、温度３０℃にて行った。

[0221] （９）樹脂層（Ａ）の常態剥離力の測定

試料フィルムの樹脂層（Ａ）面に、ゴムローラー(２ｋｇ)で圧着(２往復)し、粘着テープ（Ｔｅｓａ製「Ｎｏ．７４７５」）を貼り付けた後、２５ｍｍ×３００ｍｍのサイズにカットし、室温（２３℃）にて１時間放置した後の剥離力を測定した。剥離力の測定は、（株）インテスコ製「インテスコモデル２００１型」を使用し、引張速度０．３ｍ／ｍｉｎの条件下、試料フィルムを１８０°で剥離して行った。

[0222] （１０）樹脂層（Ａ）の残留接着率の測定（移行性の評価）

試料フィルムを、Ａ４サイズ（２１０ｍｍ×２９７ｍｍ）の大きさに切り

取り、その離型層（Ａ層）面に、７５μｍの２軸延伸ＰＥＴフィルム(三菱ケミカル（株）製：ダイアホイルＴ１００－７５)を重ねて、温度２３℃、圧力１ＭＰａの条件で２時間プレスした。そして、「７５μｍの２軸延伸ＰＥＴフィルム」単体を評価フィルムとした。

他方、樹脂層（Ａ）を設けていない未処理の基材フィルムに、上記と同じ「７５μｍの２軸延伸ＰＥＴフィルム」を重ねて上記と同条件でプレスし、「７５μｍの２軸延伸ＰＥＴフィルム」単体を基準フィルムとした。

前記評価フィルムの試料フィルムとの接触面（樹脂層（Ａ）（Ａ層））及び前記基準フィルムの基材フィルムとの接触面に、それぞれゴムローラー(２ｋｇ)により圧着(２往復)することで、粘着テープ（日東電工（株）製「Ｎｏ．３１Ｂ」）を貼り付けた後、５０ｍｍ×３００ｍｍのサイズにカットし、室温にて１時間放置後の剥離力を測定した。

剥離力の測定は、（株）インテスコ製「インテスコモデル２００１型」を使用し、引張速度０．３ｍ／ｍｉｎの条件下、評価フィルム及び基準フィルムそれぞれを１８０°で剥離して行った。

そして、測定した評価フィルムの剥離力及び基準フィルムの剥離力を次の式に代入して残留接着率（％）を求めた。なお、ここでは熱処理等の処理はしていない値である。

残留接着率（％）＝（評価フィルムの剥離力／基準フィルムの剥離力）×１００

[0223] 移行性の大きなフィルムでは、重ねたフィルムに多くのシリコーンが付着するため、粘着テープの剥離力が小さくなり、残留接着率（％）も低下する。したがって、離型フィルムの樹脂層（Ａ）の移行性は、残留接着率の値により以下の通り評価した。

[0224] （１１）樹脂層（Ａ）のプレス後重剥離化率（ブロッキング性の代替評価）

実施例及び比較例の離型フィルムの樹脂層（Ａ）面にアクリル系粘着テープ（Ｔｅｓａ製の「Ｎｏ．７４７５」）を貼り付けた後、２５ｍｍ×１５０ｍｍのサイズにカットし、室温にて１時間放置する。引張速度０．３ｍ／ｍ

ｉｎの条件下で１８０°で剥離した剥離力を（Ｆ１）とする。

次に、実施例及び比較例の離型フィルムの樹脂層（Ａ）面に、もう一方の面（本発明では、樹脂層（Ｂ）面）が対向するように配置し、温度４０℃、湿度９０％ＲＨ、荷重１ＭＰａで２０時間プレス処理を行う。処理後の前記樹脂層（Ａ）面に、アクリル系粘着テープ（Ｔｅｓａ製の「Ｎｏ．７４７５」）を貼り付けた後、２５ｍｍ×１５０ｍｍのサイズにカットし、室温にて１時間放置する。引張速度０．３ｍ／ｍｉｎの条件下で１８０°で剥離した剥離力を（Ｆ２）とする。

次式によってプレス後重剥離化率を求め、この時の重剥離化率を耐ブロッキング性の指標とした。なお、耐ブロッキング性は、当該重剥離化率が小さいほど良好であると判断される。

プレス後重剥離率（％）＝（Ｆ２－Ｆ１）／Ｆ１×１００

[0225] （１２）ブロッキング性評価

実施例及び比較例の離型フィルムの離型層面と反離型面とが対向するように配置し、プレス機で圧力１０ｋｇ／ｃｍ^2、４０℃、８０％ＲＨの雰囲気下、２０時間加圧をし、耐ブロッキング性評価用の測定用サンプルとした。その後、剥離装置（（株）島津製作所製「ＡＧＩ」）を用いて、引張速度３００ｍｍ／分、１８０°剥離の条件で剥離力を測定し、この時の剥離力を耐ブロッキング性の指標とした。なお、耐ブロッキング性は、当該剥離力が小さいほど良好であると判断される。

《評価基準》

Ａ（ｇｏｏｄ）：剥離力が２０ｇ／２５ｍｍ以下であり、問題なく剥離可能。

Ｂ（ｐｏｏｒ）：剥離力が２０ｇ／２５ｍｍを超えて、ブロッキングが発生。

[0226] （１３）基材フィルムと樹脂層（Ａ）との密着性

恒温恒湿槽内において、試料フィルムを６０℃、８０％ＲＨ雰囲気下、４週間放置した後、試料フィルムを取り出した。その後、試料フィルムの樹脂

層（Ａ）面を触手により５回擦り、離型層の脱落程度により、密着性を以下の評価基準によって評価を行った。

《評価基準》

○：塗膜が白くならず、脱落も見られなかった。

×：塗膜が白くなるあるいは脱落が確認された。

[0227] （１４）樹脂層（Ｂ）の常態剥離力の測定

試料フィルムの樹脂層（Ｂ）に、ゴムローラー(２ｋｇ)により圧着(２往復)することで、アクリル系粘着テープ（Ｔｅｓａ製の「Ｎｏ．７４７５」）を貼り付けた後、２５ｍｍ×１５０ｍｍのサイズにカットし、室温（２３℃）にて１時間放置した後の剥離力を測定した。剥離力の測定は、（株）インテスコ製「インテスコモデル２００１型」を使用し、引張速度０．３ｍ／ｍｉｎの条件下、試料フィルムを１８０°で剥離して行った。

[0228] （１５）樹脂層の表面自由エネルギーの測定

２３℃、５０ＲＨ％の測定雰囲気で、接触角計（協和界面科学株式会社製、商品名「ＤＭｏ-５０１」）を用いて、試料フィルムの樹脂層に、イオン交換水、ジヨードメタンの液滴を作製し、その接触角を測定した。接触角は、各液を積層ポリエステルフィルムに滴下後６０秒後の接触角を測定した。

本方法で得られた、イオン交換水及びジヨードメタンの接触角データについて、各溶媒の表面張力成分値（表１）を用いて、Ｏｗｅｎｓ－Ｗｅｎｄｔの理論式により反射防止層表面の表面自由エネルギーを算出した。

[0229] [表1]

表１

溶媒	表面張力(mN/m)	分散成分(mN/m)	極性成分(mN/m)
イオン交換水	72.8	21.8	51
ジヨードメタン	50.8	50.8	0

[0230] （１６）樹脂層（Ａ）の弾性率の測定

Ｈｙｓｉｔｒｏｎ社のナノインデンター（ＴＩ　９５０　Ｔｒｉｂｏｌｎｄｅｎｔｅｒ）を用いて、室温（２５℃）下、押し込み深さ５０ｎｍの地点での樹脂層（Ａ）の弾性率を測定した。

[0231] （１７）粘着層の弾性率の測定

Ｈｙｓｉｔｒｏｎ社のナノインデンター（ＴＩ　９５０　Ｔｒｉｂｏｌｎｄｅｎｔｅｒ）を用いて、圧子（conical：球形、曲率半径：１０μｍ）、室温（２５℃）下、押し込み深さ５００ｎｍの地点での粘着層の弾性率を測定した。

[0232] （１８）粘着剤剥離力

試料フィルムの離型層面に、表８に記載の粘着剤組成物を、湿潤状態での膜厚が２ｍｉｌになるように塗布し、１５０℃で３分間、加熱処理して硬化させて粘着層（厚み（乾燥後）２０μｍ）を形成した。

[0233] その後、粘着層に他の離型フィルムをラミネートし、試料フィルム／粘着層／他の離型フィルムからなるフィルム積層体を得た。なお、他の離型フィルムとしては、後述する比較例１～４で作製した離型フィルムを用いた。得られたフィルム積層体において、試料フィルムを粘着層から剥がす際の剥離力を測定した。剥離力の測定は、（株）インテスコ製の「インテスコモデル２００１型」を使用し、引張速度０．３ｍ／ｍｉｎの条件下、１８０°剥離で行った。

[0234] 実施例および比較例において使用したポリエステルは、以下のようにして準備したものである。

[0235] ＜ポリエステル（Ａ）の製造方法＞

テレフタル酸ジメチル１００質量部とエチレングリコール６０質量部とを出発原料とし　、触媒として酢酸マグネシウム・四水塩０．０９質量部を反応器にとり、反応開始温度を１５０℃とし、メタノールの留去とともに徐々に反応温度を上昇させ、３時間後に２３０℃とした。４時間後、実質的にエステル交換反応を終了させた。この反応混合物にエチルアシッドフォスフェート０．０４質量部を添加した後、三酸化アンチモン０．０４質量部を加えて、４時間重縮合反応を行った。すなわち、温度を２３０℃から徐々に昇温し２８０℃とした。一方、圧力は常圧より徐々に減じ、最終的には０．３ｍｍＨｇとした。反応開始後、反応槽の攪拌動力の変化により、固有粘度０．

６５に相当する時点で反応を停止し、窒素加圧下ポリマーを吐出させ、固有粘度０．６５のポリエステル（Ａ）を得た。

[0236] ＜ポリエステル（Ｂ）の製造方法＞

ポリエステル（Ａ）の製造方法において、エチルアシッドフォスフェート０．０４質量部を添加後、平均粒径２．３μｍのエチレングリコールに分散させたシリカ粒子を０．２質量部、三酸化アンチモン０．０４質量部を加えて、固有粘度０．６５に相当する時点で重縮合反応を停止させた以外は、ポリエステル（Ａ）の製造方法と同様の方法を用いてポリエステル（Ｂ）を得た。得られたポリエステル（Ｂ）は、固有粘度は０．６５であった。

[0237] 実施例１－１

ポリエステル（Ａ）、（Ｂ）をそれぞれ９０質量%、１０質量%の割合で混合した混合原料を最外層（表層）の原料とし、ポリエステル（Ａ）を中間層の原料として、２台の押出機に各々を供給し、各々２９０℃で溶融した後、２５℃に設定した冷却ロール上に、２種３層（表層／中間層／表層＝１：１８：１の吐出量）の層構成で共押出し冷却固化させて未延伸シートを得た。次いで、ロール周速差を利用してフィルム温度８５℃で縦方向に３．４倍延伸した後、縦延伸フィルムの片面に、表４に示す樹脂層（Ｂ）の塗布液１を、もう片方の面に、下記下引き層組成物をそれぞれ塗布し、テンターに導き、横方向に１２０℃で４．５倍延伸し、２２５℃で熱処理を行ったのち、横方向に２%弛緩し、樹脂層（Ｂ）膜厚（乾燥後）が０．０５μｍ、下引き層膜厚（乾燥後）が０．０５μｍそれぞれ有する厚さ５０μｍの二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。

[0238] 続いて、得られたポリエステルフィルムの下引き層面に、樹脂層（Ａ）として、表３に示す樹脂層（Ａ）の塗布液１を、塗布量（乾燥後）の厚みが１．０μｍになるようにＮｏ．４バーを用いてバーコート方式により塗布した後、１５０℃で３０秒乾燥させ、離型フィルムを得た。

[0239] 実施例１－２～１－１２：

縦延伸フィルムの片面に表４に示す樹脂層（Ｂ）の塗布液２～１２を塗布

する以外は実施例１－１と同様に製造し、離型フィルムを得た。

[0240] 得られた離型フィルムは表４に示すとおり、樹脂層（Ａ）の厚みが薄く、弾性率も５００ＭＰａ以下とする一方で、前記樹脂層（Ｂ）が非シリコーン系離型剤を含むことで、剥離力（常態剥離力）が５ｇ／２５ｍｍ以下と超軽剥離化を実現しながらも、プレス後重剥離化率が１００％以下と耐ブロッキング性を両立したものであった。また、基材密着性が良好かつ、移行性が低いものであった。

[0241] 実施例１－１３～１－２８

ポリエステル（Ａ）、（Ｂ）をそれぞれ９７質量％、３質量％の割合で混合した混合原料を最外層（表層）の原料とし、ポリエステル（Ａ）を中間層の原料として、２台の押出機に各々を供給し、各々２９０℃で溶融した後、２５℃に設定した冷却ロール上に、２種３層（表層／中間層／表層＝１：１８：１の吐出量）の層構成で共押出し冷却固化させて未延伸シートを得た。次いで、ロール周速差を利用してフィルム温度８５℃で縦方向に３．４倍延伸した後、縦延伸フィルムの片面に、表４に示す樹脂層（Ｂ）の塗布液を、もう片方の面に、下記下引き層組成物をそれぞれ塗布し、テンターに導き、横方向に１２０℃で４．５倍延伸し、２２５℃で熱処理を行ったのち、横方向に２％弛緩し、樹脂層（Ｂ）膜厚（乾燥後）が０．０５μｍ、下引き層膜厚（乾燥後）が０．０５μｍそれぞれ有する厚さ５０μｍの二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。

[0242] 続いて、得られたポリエステルフィルムの下引き層面に、樹脂層（Ａ）として、表３に示す樹脂層（Ａ）の塗布液１を、塗布量（乾燥後）の厚みが１．０μｍになるようにＮｏ．４バーを用いてバーコート方式により塗布した後、１５０℃で３０秒乾燥させ、離型フィルムを得た。

[0243] 得られた離型フィルムは表５に示すとおり、樹脂層（Ａ）の厚みが薄く、弾性率も５００ＭＰａ以下とする一方で、前記樹脂層（Ｂ）が非シリコーン系離型剤を含むことで、剥離力（常態剥離力）が５ｇ／２５ｍｍ以下と超軽剥離化を実現しながらも、プレス後重剥離化率が１００％以下と耐ブロッキ

ング性を両立したものであった。また、基材密着性が良好かつ、移行性が低いものであった。

[0244] 比較例１－１

縦延伸フィルムに樹脂層（Ｂ）および下引き層を設けないこと以外は実施例１－１と同様に製造し、離型フィルムを得た。

[0245] 比較例１－２

縦延伸フィルムに樹脂層（Ｂ）を設けないこと以外は実施例１－１と同様に製造し、離型フィルムを得た。

[0246] 得られた比較例１－１～１－２の離型フィルムは表５に示すとおり、非シリコーン系離型剤を含む樹脂層（Ｂ）が存在しないために、プレス後重剥離化率が高くなりブロッキング発生が懸念されるものであった。

[0247] 比較例１－３

実施例１－１において、樹脂層（Ｂ）組成物に関して、非シリコーン系離型剤を含まない塗布液１３に変更する以外は実施例１と同様に製造し、離型フィルムを得た。

得られた離型フィルムは表５に示すとおり、樹脂層（Ｂ）に非シリコーン系離型剤を含まないために、プレス後重剥離化率が高くなりブロッキングの発生が懸念されるものであった。

[0248] 比較例１－４

実施例１－１において、樹脂層（Ａ）の塗布液２に変更する以外は実施例１と同様に製造し、離型フィルムを得た。

得られた離型フィルムは表５に示すとおり、樹脂層（Ａ）の厚みが薄く、弾性率も高いために、剥離力（常態剥離力）が実施例１－１～１－１２の約３倍と高く超軽剥離化を実現できなかった。また、基材密着性も悪いものであった。

[0249] 参考例１

実施例１において、樹脂層（Ａ）の塗布液３（粒子含有量：０．１９質量％）に変更する以外は実施例１と同様に製造し、離型フィルムを得た。

得られた離型フィルムは表５に示すとおり、粒子が存在することで、樹脂層（Ａ）がもろくなり、そのため基材密着性が悪く、また粒子の脱落により比較的移行性が高いものであった。また、プレス後重剥離化率が高く、ブロッキングの発生が懸念されるものであった。

[0250] 樹脂層（Ａ）を構成する化合物例は以下のとおりである。

ａ１：硬化型シリコーン樹脂（シロキサン結合からなる主鎖の側鎖および／又は末端に、ビニル基が導入されたシリコーン樹脂、数平均分子量：１０６００、ｎ－ヘプタン溶媒希釈にて１５質量％に調整した際の２５℃における粘度：１．７ｍｃｐｓ）

ａ２：硬化型シリコーン樹脂（シロキサン結合からなる主鎖の側鎖および／又は末端に、ビニル基が導入されたシリコーン樹脂、数平均分子量：３６４０００）と、シリコーン架橋剤（シロキサン結合からなる主鎖の側鎖および／又は末端に、Ｓｉ－Ｈ基が導入されたシリコーン樹脂）を含有する混合物（ｎ－ヘプタン溶媒希釈にて１５質量％に調整した際の２５℃における粘度：４１０ｍｃｐｓ）

[0251] 硬化型シリコーン樹脂における各官能基の含有割合（ｍｏｌ％）は以下のとおりである。

[0252] [表2]

表2

官能基	a1	a2
メチル	99.0	99.0
H	0.0	0.7
ビニル	1.0	0.3

[0253] ｂ１：シリコーン架橋剤（ＣＬ７５０：モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ製）

ｃ１：付加型白金触媒（ＣＭ６７８：モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ製）

ｃ２：付加型白金触媒（ＰＬ－５０Ｔ：信越化学工業株式会社製）

ｄ１：粒子（トスパール１２０：モメンティブ・パフォーマンス・マテリア

ルズ製）

[0254]　樹脂層（Ａ）を構成する塗布液は以下のとおりである。

[0255] [表3]

表3

塗布液	離型層組成物								
	a1	a2	b1	c1	c2	d1	n-ヘプタン	MEK	トルエン
1	100	0	3	3.5	0	0	350	60	0
2	0	100	0	0	1	0	200	200	200
3	100	0	3	3.5	0	0.2	350	60	0

[0256]　樹脂層（Ｂ）および下引き層を構成する化合物例は以下のとおりである。

[0257]（離型剤）

ＡＩ：　長鎖アルキル基含有化合物

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

ＡＩＩ：　ワックス

攪拌機、温度計、温度コントローラーを備えた内容量１．５Ｌの乳化設備に融点１０５℃、酸価１６ｍｇＫＯＨ／ｇ、密度０．９３ｇ／ｍＬ、平均分子量５０００の酸化ポリエチレンワックス３００ｇ、イオン交換水６５０ｇとデカグリセリンモノオレエート界面活性剤を５０ｇ、４８％水酸化カリウム水溶液１０ｇを加え窒素で置換後、密封し１５０℃で１時間高速攪拌した後１３０℃に冷却し、高圧ホモジナイザーを４００気圧下で通過させ４０℃に冷却したワックスエマルション。

[0258]（帯電防止剤）

ＢＩ：ポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸からなる

導電剤（アグファゲバルト社製　Ｏｒｇａｃｏｎ　ＩＣＰ１０１０）を濃アンモニア水で中和してｐＨ＝９とした導電剤、不揮発成分；１．２質量％、溶媒；水

[0259]（ポリヒドロキシ化合物）

ＣＩ：　前記式（９）で平均ｎ＝４であるポリグリセリン

ＣＩＩ：　前記式（９）で平均ｎ＝２であるポリグリセリン骨格にポリエチレンオキサイドが平均４分子付加した化合物。

[0260]（バインダー）

ＤＩ：　下記組成で共重合したポリエステル樹脂の水分散体

モノマー組成：（酸成分）２，６－ナフタレンジカルボン酸／５－ナトリウムスルホイソフタル酸／／（ジオール成分）エチレングリコール／ジエチレングリコール＝９２／８／／８０／２０（モル％）

ＤＩＩ：　下記の組成で重合したウレタン樹脂水分散体

テレフタル酸２８２質量部、イソフタル酸２８２質量部、エチレングリコール６２質量部、およびネオペンチルグリコール２５０質量部を成分とするポリエステルポリオールを（Ｃ１ａ）としたとき、（Ｃ１ａ）８７６質量部、トリレンジイソシアネート２４４質量部、エチレングリコール８１質量部、およびジメチロールプロピオン酸６７質量部を構成成分としたポリエステルポリウレタンをアンモニアで中和して水分散させたもの（濃度２０％、２５℃での粘度５０ｍＰａ・ｓ）

[0261]（架橋剤）

ＥＩ：　ヘキサメトキシメチロールメラミン

ＥII：　オキサゾリン基及びポリアルキレンオキシド鎖を有するアクリルポリマー

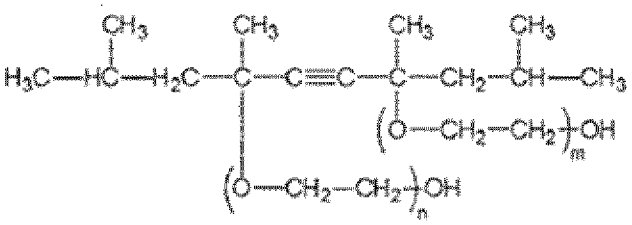
エポクロス（オキサゾリン基量＝４．５ｍｍｏｌ／ｇ、株式会社日本触媒製）

[0262]（界面活性剤）

ＦＩ：　下記式に示す、側鎖にポリエチレンオキサイドを有する構造のノニ

オン性界面活性剤。

[0263] [化9]



上記式中のｍ、ｎはエチレンオキサイドの付加モル数を示す整数であり、ここではｍ＋ｎの平均が１０となるものを用いた。

[0264] 樹脂層（Ｂ）を構成する塗布液は以下のとおりである。なお、表３は、不揮発成分基準の量である。

[0265] [表4]

表4

塗布液	樹脂層組成物								
	AI	AII	BI	CI	CⅡ	DI	EI	EⅡ	FI
1	30	0	0	0	0	0	69	0	1
2	50	0	0	0	0	0	49	0	1
3	70	0	0	0	0	0	29	0	1
4	0	30	0	0	0	0	69	0	1
5	0	50	0	0	0	0	49	0	1
6	0	70	0	0	0	0	29	0	1
7	15	0	7	55	13	5	0	0	5
8	40	0	7	30	13	5	0	0	5
9	65	0	7	5	13	5	0	0	5
10	0	15	7	55	13	5	0	0	5
11	0	40	7	30	13	5	0	0	5
12	0	65	7	5	13	5	0	0	5
13	0	0	7	70	13	5	0	0	5
14	30						70		
15	30							70	
16		30					70		
17		30						70	
18	15	0	3	55	15	7			
19	15	0	3	40	15	7	15		
20	15	0	3	40	15	7		15	
21		15	3	55	15	7			
22		15	3	40	15	7	15		
23		15	3	40	15	7		15	
24	30						35	35	
25		30					35	35	
26	70						15	15	
27		70					15	15	
28	70							30	
29		70						30	

[0266] ＜下引き層組成物＞

下引き層を構成する塗布液は以下のとおりである。

（ＢＩ）／（ＣＩＩ）／（ＤＩＩ）／（ＦＩ）＝１０質量％／３５質量％／５０質量％／５質量％

[0267] [表5]

表5

	剥離層	下引き層		基材フィルム	樹脂層						離型層の評価					
	厚み	厚み	表面抵抗率	厚み	樹脂層組成物	厚み	常態剥離力	表面自由エネルギー	表面抵抗率	樹脂層粗さ Sa	常態剥離力 (F1)	プレス後剥離力 (F2)	重剥離化率	基材密着性	残留接着率	弾性率
	μm	μm	Ω/□	μm		μm	gf/25mm	mN/m	Ω/□	nm	gf/25mm	gf/25mm	%		%	Mpa
実施例1-1	1.0	0.05	3E+05	50	1	0.05	670	24	OVER	35	3.2	3.2	0	O	90	82
実施例1-2	1.0	0.05	3E+05	50	2	0.05	630	24	OVER	35	3.2	3.2	0	O	90	82
実施例1-3	1.0	0.05	3E+05	50	3	0.05	590	24	OVER	35	3.2	3.2	0	O	90	82
実施例1-4	1.0	0.05	3E+05	50	4	0.05	1700	40	OVER	35	3.2	4.5	41	O	90	82
実施例1-5	1.0	0.05	3E+05	50	5	0.05	1400	38	OVER	35	3.2	4.4	38	O	90	82
実施例1-6	1.0	0.05	3E+05	50	6	0.05	1250	36	OVER	35	3.2	4.3	34	O	90	82
実施例1-7	1.0	0.05	3E+05	50	7	0.05	715	24	1E+05	35	3.2	3.3	3	O	90	82
実施例1-8	1.0	0.05	3E+05	50	8	0.05	605	24	2E+05	35	3.2	3.4	6	O	90	82
実施例1-9	1.0	0.05	3E+05	50	9	0.05	600	24	8E+10	35	3.2	3.5	9	O	90	82
実施例1-10	1.0	0.05	3E+05	50	10	0.05	1700	40	2E+05	35	3.2	6.2	94	O	90	82
実施例1-11	1.0	0.05	3E+05	50	11	0.05	1500	38	2E+05	35	3.2	4.6	44	O	90	82
実施例1-12	1.0	0.05	3E+05	50	12	0.05	1400	36	7E+12	35	3.2	4.4	38	O	90	82
実施例1-13	1.0	0.05	3E+05	50	14	0.05	910	23	OVER	9	3.2	3.2	0	O	90	82
実施例1-14	1.0	0.05	3E+05	50	15	0.05	877	23	OVER	9	3.2	3.2	0	O	90	82
実施例1-15	1.0	0.05	3E+05	50	16	0.05	1406	37	OVER	9	3.2	4.8	50	O	90	82
実施例1-16	1.0	0.05	3E+05	50	17	0.05	2083	45	OVER	9	3.2	4.7	47	O	90	82
実施例1-17	1.0	0.05	3E+05	50	18	0.05	評価不可	24	9E+04	9	3.2	3.4	6	O	90	82
実施例1-18	1.0	0.05	3E+05	50	19	0.05	984	23	6E+05	9	3.2	3.2	0	O	90	82
実施例1-19	1.0	0.05	3E+05	50	20	0.05	1028	23	7E+05	9	3.2	3.2	0	O	90	82
実施例1-20	1.0	0.05	3E+05	50	21	0.05	1496	42	7E+04	9	3.2	6.2	94	O	90	82
実施例1-21	1.0	0.05	3E+05	50	22	0.05	1471	40	9E+05	9	3.2	4.9	53	O	90	82
実施例1-22	1.0	0.05	3E+05	50	23	0.05	1667	44	2E+05	9	3.2	4.1	28	O	90	82
実施例1-23	1.0	0.05	3E+05	50	24	0.05	817	23	OVER	9	3.2	3.2	0	O	90	82
実施例1-24	1.0	0.05	3E+05	50	25	0.05	2092	45	OVER	9	3.2	4.5	41	O	90	82
実施例1-25	1.0	0.05	3E+05	50	26	0.05	808	24	OVER	9	3.2	3.2	0	O	90	82
実施例1-26	1.0	0.05	3E+05	50	27	0.05	1815	38	OVER	9	3.2	4.4	38	O	90	82
実施例1-27	1.0	0.05	3E+05	50	28	0.05	811	23	OVER	9	3.2	3.2	0	O	90	82
実施例1-28	1.0	0.05	3E+05	50	29	0.05	1907	41	OVER	9	3.2	4.3	34	O	90	82
比較例1-1	1.0	–	–	50	–	–	2000	55	OVER	35	3.2	7.4	131	×	90	82
比較例1-2	1.0	0.05	3E+05	50	–	–	2000	55	OVER	35	3.2	7.6	138	O	90	82
比較例1-3	1.0	0.05	3E+05	50	13	0.05	2500	52	1E+05	35	3.2	15.4	381	O	90	82
比較例1-4	0.1	0.05	3E+05	50	–	–	2000	55	OVER	35	10.6	14.4	36	×	98	1998
参考例	1.0	0.05	3E+05	50	3	0.05	2500	52	1E+05	35	3.2	7.1	122	×	85	82

[0268] <ポリエステル（１）の製造方法>

テレフタル酸ジメチル１００質量部とエチレングリコール５５質量部とを出発原料とし、触媒として酢酸マグネシウム・四水塩０．０４質量部を反応器にとり、反応開始温度を１５０℃とし、メタノールの留去とともに徐々に反応温度を上昇させ、３時間後に２３０℃とした。４時間後、実質的にエステル交換反応を終了させた。この反応混合物にエチルアシッドフォスフェート０．０２質量部を添加した後、三酸化アンチモン０．０４質量部を加えて、４時間重縮合反応を行った。すなわち、温度を２３０℃から徐々に昇温し２８０℃とした。一方、圧力は常圧より徐々に減じ、最終的には０．３ｍｍＨｇとした。反応開始後、反応槽の攪拌動力の変化により、固有粘度０．５９ｄｌ／ｇに相当する時点で反応を停止し、窒素加圧下ポリマーを吐出させ、固有粘度０．５９ｄｌ／ｇのポリエステル（１）を得た。

[0269] ＜ポリエステル（２）の製造方法＞

テレフタル酸ジメチル１００質量部とエチレングリコール４５質量部とを出発原料とし、触媒として酢酸マグネシウム・四水塩０．０６質量部を反応器にとり、反応開始温度を１５０℃とし、メタノールの留去とともに徐々に反応温度を上昇させ、３時間後に２３０℃とした。４時間後、実質的にエステル交換反応を終了させた。この反応混合物にエチルアシッドフォスフェート０．０３質量部を添加した後、エチレングリコールに分散させた平均粒径２．７μｍのシリカ粒子を０．３質量部、三酸化アンチモン０．０３質量部を加えて、４時間重縮合反応を行った。すなわち、温度を２３０℃から徐々に昇温し２８０℃とした。一方、圧力は常圧より徐々に減じ、最終的には０．３ｍｍＨｇとした。反応開始後、反応槽の攪拌動力の変化により、固有粘度０．５９ｄｌ／ｇに相当する時点で反応を停止し、窒素加圧下ポリマーを吐出させ、固有粘度０．５９ｄｌ／ｇのポリエステル（２）を得た。

[0270] ＜ポリエステル（３）の製造方法＞

ポリエステル（２）において、シリカ粒子の代わりに、平均粒径４．５μｍの有機粒子（スチレン－ジビニルベンゼン：スチレン系樹脂）を１０質量部添加する以外はポリエステル（２）と同様に製造して、固有粘度０．６０

ｄｌ／ｇのポリエステル（３）を得た。

[0271] ＜ポリエステルフィルムの製造方法＞

［ＰＥＴ－Ａ］

ポリエステル（１）とポリエステル（２）とを質量比で８０／２０でブレンドしたものをＡ層、およびポリエステル（１）のみをＢ層の原料として、ポリエステル（１）とポリエステル（３）とを質量比で９５．５／４．５でブレンドしたものをＣ層押出機にそれぞれを供給し、２８５℃に加熱溶融し、Ａ層およびＣ層を最外層（表層）、Ｂ層を中間層とする３種三層（Ａ（Ａ層）／Ｂ（Ｂ層）／Ｃ（Ｃ層））の層構成で、押出条件で厚み構成比がＡ／Ｂ／Ｃ＝５／９０／５となるよう共押出し、表面温度４０～５０℃の鏡面冷却ドラムに密着させながら冷却固化させ、未延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを作成した。このフィルムを８５℃の加熱ロール群を通過させながら長手方向に３．０倍延伸し、一軸配向フィルムとした。この一軸延伸フィルムに対して、下記に示す硬化樹脂層組成物を両面に塗布し、次いでこのフィルムをテンター延伸機に導き、１００℃で幅方向に４．１倍延伸し、さらに２３５℃で熱処理を施した後、幅方向に２％の弛緩処理を行い、膜厚（乾燥後）が０．０５μｍの硬化樹脂層を両面に備えた、厚み５０μｍの二軸配向ポリエステルフィルムを得た。

[0272] （硬化樹脂層組成物）

（Ａ）：チオフェン系帯電防止剤

ポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸からなる導電剤、アグファゲバルト社製「Ｏｒｇａｃｏｎ　ＩＣＰ１０１０」を濃アンモニア水で中和してｐＨ＝９とした物。

（Ｂ）ポリヒドロキシ化合物

平均重合度４のポリグリセリン

（Ｃ）下記の組成で共重合した、縮合多環構造を有するポリエステル樹脂の水分散体

モノマー組成：（酸成分）２，６－ナフタレンジカルボン酸／５－ソジウム

スルホイソフタル酸／／（ジオール成分）エチレングリコール／ジエチレングリコール＝９２／８／／８０／２０（ｍｏｌ％）

Ａ／Ｂ／Ｃ＝７／１０／８３（質量％）

[0273] ＜離型層組成物＞

ａ１：硬化型シリコーン樹脂（シロキサン結合からなる主鎖の側鎖および／又は末端に、ビニル基が導入されたシリコーン樹脂、数平均分子量：１０６００、ｎ－ヘプタン溶媒希釈にて１５質量％に調整した際の２５℃における粘度：１．７ｍｃｐｓ）

[0274] （硬化型シリコーン樹脂の組成分析）

実施例・比較例で用いた硬化型シリコーン樹脂の組成分析を、４００ＭＨｚ－ＮＭＲ（Ｂｒｕｋｅｒ　Ａｖａｎｃｅ４００Ｍ）を用いて行い、結果を表１に示した。^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定には、溶媒としてＣＤＣｌ$_{3}$を用い、ジメチルシロキサンのメチル基に由来するピークを化学シフト基準として、温度３０℃にて行った。下記表１には、硬化型シリコーン樹脂における各官能基の含有割合（ｍｏｌ％）を示した。

[0275] [表6]

表6

官能基	ａ１
メチル	98.9
H	0
ビニル	1.1

[0276] ｂ１：架橋剤（ＣＬ７５０：モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ製）

ｃ１：付加型白金触媒（ＣＭ６７８：モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ製）

ｅ１：軽剥離化剤（メチルフェニルシリコーンオイル、Ｍｗ:１万未満、フェニル基含有比率；ＤＭ：ＭＰ＝９１：９（ｍｏｌ％））

ｅ２：軽剥離化剤（メチルフェニルシリコーンオイル、Ｍｗ:２１０００　フェニル基含有比率；ＤＭ：ＭＰ＝９１：９（ｍｏｌ％））

ｅ３：軽剥離化剤（メチルフェニルシリコーンオイル、Ｍｗ:７１０００　フェニル基含有比率；ＤＭ：ＭＰ＝９０：１０（ｍｏｌ％））

ｅ４：軽剥離化剤　ＢＹ２４－８５０（東レ・ダウ製）（ポリジメチルシロキサン、Ｍｗ：１０万以上、フェニル基含有比率；ＤＭ：ＭＰ＝１００：０（ｍｏｌ％））

[0277] ［実施例２－１］

ＰＥＴ－ＡのＡ層側の平坦面に、下記離型層組成物を、塗布量（乾燥後）の厚みが１ｇ／ｍ^{2}になるように塗布した後、１５０℃で３０秒乾燥させ、離型フィルム（試料フィルム）を得た。

[0278] （離型層組成物）

主剤：ａ１；１００質量部

架橋剤：ｂ１；３質量部

触媒：ｃ１；３質量部

軽剥離化剤：ｅ１；１質量部

溶媒：トルエン；１０００質量部

ＭＥＫ；９０００質量部

[0279] ［実施例２－２～２－５］

離型層組成物に関して、軽剥離化剤の種類及び添加量を下記表７の通りに変更する以外は実施例２－１と同様にして製造し、フィルム積層体を得た。

[0280] ［比較例２－１］

離型層組成物において、軽剥離化剤を添加しない以外は実施例１と同様に製造し、フィルム積層体を得た。

[0281] ［比較例２－２］

実施例１において、離型層の組成を下記離型層組成に変更する以外は実施例１と同様に製造し、離型フィルム（試料フィルム）を得た。

[0282] （離型層組成物）

主剤：ａ１；１００質量部

架橋剤：ｂ１；３質量部

触媒：ｃ１；３質量部

軽剥離化剤：ｅ４；１質量部

溶媒：トルエン；１０００質量部

ＭＥＫ；９０００質量部

[0283]

[表7]

表7

項目			単位	実施例2-1	実施例2-2	実施例2-3	実施例2-4	実施例2-5	比較例2-1	比較例2-2
離型フィルムA	離型層	種類	−	a1+b1+c1	a1+b1+c1	a1+b1+c1	a1+b1+c1	a1+b1+c1	a1+b1+c1	a1+b1+c1
		軽剥離化剤	−	e1	e1	e2	e2	e3	−	e4
		Mw	−	1万未満	1万未満	21000	21000	71000	−	１０万以上
		Ph基量(DM:MP)	−	９１：９	９１：９	９１：９	９１：９	９０：１０	−	１００：０
		添加量	質量部	1	3	1	3	1	−	1
		厚み	ｎｍ	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
		弾性率	Mpa	82	82	82	82	82	82	82
	基材フィルム	種類	−	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET
		厚み	μｍ	50	50	50	50	50	50	50
		常態剥離力(Tesa)	g/inch	2.7	2.7	2.7	2.7	3.5	4.6	4.6
		残留接着率(熱無*1)	%	85	71	90	72	90	94	94
		反離型面の表面粗さ（Ｒｔ）	μｍ	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
		剥離性	−	A	A	A	A	A	C	C
		移行性	−	A	B	A	B	A	A	A
		ブロッキング性	−	A	A	A	A	A	A	A
		密着性	−	A	A	A	A	A	A	A
		総合評価	−	A	B	A	B	B	C	C

＊１は熱処理していないことを意味する。

[0284] 本実施例の結果より、硬化型シリコーン樹脂を含む離型層を比較的厚くし、特定構成の軽剥離化剤を併用し、かつ弾性率を５００ＭＰａ以下とする一方で、反離型面の最大断面高さ（Ｒｔ）を所定の範囲内とすることで、剥離力が軽いばかりでなく、移行性が低く、ブロッキングしにくく、それでいて基材に対する密着性が良好な離型フィルムを得ることが確認できた。

なお、比較例１と各実施例とを粘着テープによる剥離力（常態剥離力）で比較すると、最も軽いタイプでは、比較例１の約６割まで軽剥離化させることができ、超軽剥離化を実現できた。

それに対して、比較例１は、従来品レベル（軽剥離タイプ）であり、粘着剤層に対する剥離力が大きいことがわかった。比較例２は離型層中に分子量の大きい軽剥離化剤を含有しているため、軽剥離効果に乏しい結果であった。

[0285] 実施例３－１

実施例１－１で用いた離型層について、以下に記載する粘着剤を用いて、剥離性について評価した。結果を表８に示す。

粘着剤Ａ：２ＥＨＡ／ＢＡ／ＨＥＡ＝３６／５９／５質量％　（弾性率：２．９ＭＰａ、Ｔｇ：－５９．０℃）

粘着剤Ｂ：２ＥＨＡ／ＨＥＡ／ＡＡｃ＝９２．８／７／０．２質量％（弾性率：２．７ＭＰａ、Ｔｇ：－６６．７℃）

２ＥＨＡ；２－エチルヘキシルアクリレート

ＢＡ；ブチルアクリレート

ＨＥＡ；ヒドロキシエチルアクリレート

ＡＡｃ；アクリル酸

[0286] 実施例３－２

実施例３－１において、離型層として実施例２－１で用いた離型層を使用したこと以外は、実施例３－１と同様にして評価した。結果を表８に示す。

[0287]

[表8]

		粘着剤剥離力(g/25mm)	
	離型層厚み（μm）	粘着剤A	粘着剤B
実施例３－１	1.0	3.1	5.1
実施例３－２	1.0	2.1	2.9
参考例	0.1	4.1	6.5

[0288] 実施例に用いた樹脂層はいずれも、参考例（従来技術）よりも軽剥離化していることがわかった。

産業上の利用可能性

[0289] 本発明の離型フィルムによれば、超軽剥離性を実現しながらも、ブロッキングにより離型層の剥離特性が変化しにくい離型フィルムを提供することができ、その工業的価値は高い。また、本発明の離型フィルム、及びその離型フィルムを備えるフィルム積層体は、超軽剥離性および耐ブロッキング性を両立した特徴を有することから、離型層の剥離特性の変化および樹脂層（Ａ）表面の外観の悪化を嫌う用途に好適であり、例えば、静電容量方式のタッチパネル製造用等、粘着剤層を介して、貼り合わせる各種用途、液晶ディスプレイに用いられる光学部材（偏光板、位相差板、プリズムシート、導電フィルム、樹脂フィルム、ガラス基板など）、有機エレクトロルミネッセンス構成部材製造用等、各種ディスプレイ構成部材製造用のほか、各種粘着剤層保護用途に好適に用いられる。その中でも特に、折り曲げに対する変形に追従しやすい、やわらかい粘着層を備えた、フォルダブルディスプレイ用途への適用も可能である。

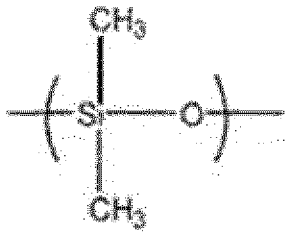
請求の範囲

[請求項1] 基材フィルムの一方の面に樹脂層（Ａ）を備え、他方の面に樹脂層（Ｂ）を備えた離型フィルムであり、前記樹脂層（Ａ）は、シリコーン樹脂系離型剤を含み、厚みが０．２～２．０μｍであり、前記樹脂層（Ｂ）は、非シリコーン樹脂系離型剤を含む、離型フィルム。

[請求項2] 基材フィルムの少なくとも片面側に樹脂層（Ａ）を備え、

前記樹脂層（Ａ）が、硬化型シリコーン樹脂および軽剥離化剤を含む樹脂層組成物の硬化物であり、前記軽剥離化剤が下記式（Ｉ）で示されるジメチルシロキサン骨格（ＤＭ）および下記式（II）で示されるメチルフェニルシロキサン骨格（ＭＰ）を有し、厚みが０．２～１．５μｍである、離型フィルム。

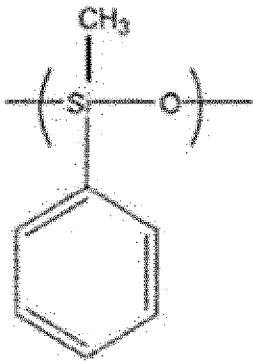
[化1]



・・・(I)

ジメチルシロキサン骨格（DM）

[化2]



・・・(II)

メチルフェニルシロキサン骨格（MP）

[請求項3] 前記樹脂層（Ａ）を設ける面とは反対側のフィルム表面の最大断面高さ（Ｒｔ）が、２．０μｍ以下である、請求項２に記載の離型フィ

ルム。

[請求項4] 前記基材フィルムの前記樹脂層（Ａ）が設けられる面とは反対側の面が、平均粒径１～６μｍの粒子を０．４～１．０質量％含有するポリエステル層を備える、請求項２または３に記載の離型フィルム。

[請求項5] 前記軽剥離化剤の質量平均分子量が１万以上１０万以下である、請求項２～４のいずれかに記載の離型フィルム。

[請求項6] 前記樹脂層（Ａ）のナノインデンター装置を用いて測定した、２５℃における弾性率が５００ＭＰａ以下である、請求項１～５のいずれかに記載の離型フィルム。

[請求項7] 前記非シリコーン樹脂系離型剤がワックス、長鎖アルキル基含有化合物、フッ素化合物からなる群から選択される少なくとも１種である、請求項１または６に記載の離型フィルム。

[請求項8] 前記樹脂層（Ｂ）の不揮発成分中における、離型剤の含有量が１０～７０質量％である、請求項１、６または７に記載の離型フィルム。

[請求項9] 前記樹脂層（Ｂ）が粒子を実質的に含有しない、請求項１及び６～８のいずれかに記載の離型フィルム。

[請求項10] 下記評価方法で測定した、樹脂層（Ａ）の常態剥離力が５ｇ／２５ｍｍ以下である、請求項１～９のいずれかに記載の離型フィルム。

＜評価方法＞

前記離型フィルムの樹脂層（Ａ）面にアクリル系粘着テープ（Ｔｅｓａ製の「Ｎｏ．７４７５」）を貼り付けた後、２５ｍｍ×１５０ｍｍのサイズにカットし、室温にて１時間放置する。剥離力は引張速度０．３ｍ／ｍｉｎの条件下で１８０°で剥離を行う。

[請求項11] 前記樹脂層（Ａ）あるいは樹脂層（Ｂ）の少なくとも一方の層と前記基材フィルムとの間に下引き層を備える、請求項１および６～１０のいずれかに記載の離型フィルム。

[請求項12] 前記下引き層が帯電防止層である、請求項１１に記載の離型フィルム。

[請求項13] 前記下引き層が下記化合物（Ａ）～（Ｃ）を含有する、請求項１１または１２に記載の離型フィルム。

（Ａ）チオフェンまたはチオフェン誘導体からなる化合物に、他の陰イオン化合物によりドーピングされた重合体、またはチオフェンまたはチオフェン誘導体からなる化合物中に陰イオン基を持ち自己ドープされた重合体

（Ｂ）ポリヒドロキシ化合物

（Ｃ）ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、及びアクリル樹脂からなる群から選ばれる１種以上の化合物

[請求項14] 前記樹脂層（Ａ）あるいは樹脂層（Ｂ）の少なくとも一方の表面の表面固有抵抗率が１×１０^{12}Ω／□以下である、請求項１および６～１３のいずれかに記載の離型フィルム。

[請求項15] 前記基材フィルムがポリエステルフィルムである、請求項１～１４のいずれかに記載の離型フィルム。

[請求項16] 前記ポリエステルフィルムが三層構成である、請求項１５に記載の離型フィルム。

[請求項17] 以下の方法で評価した前記樹脂層（Ａ）のプレス後重剥離化率が１００％以下である、請求項１～１６のいずれかに記載の離型フィルム。

＜評価方法＞

前記樹脂層（Ａ）面にアクリル系粘着テープ（Ｔｅｓａ製の「Ｎｏ．７４７５」）を貼り付けた後、２５ｍｍ×１５０ｍｍのサイズにカットし、室温にて１時間放置する。引張速度０．３ｍ／ｍｉｎの条件下で１８０°で剥離した剥離力を（Ｆ１）とする。

次に、前記樹脂層（Ａ）面に接触するように積層し、温度４０℃、湿度９０％ＲＨ、荷重１ＭＰａで２０時間プレス処理を行う。処理後の前記樹脂層（Ａ）面に、アクリル系粘着テープ（Ｔｅｓａ製の「Ｎｏ．７４７５」）を貼り付けた後、２５ｍｍ×１５０ｍｍのサイズに

カットし、室温にて１時間放置する。引張速度０．３ｍ／ｍｉｎの条件下で１８０°で剥離した剥離力を（Ｆ２）とする。

次式によってプレス後重剥離化率を求める。

プレス後重剥離化率（％）＝（Ｆ２－Ｆ１）／Ｆ１×１００

[請求項18] 前記樹脂層（Ａ）面の中心線平均粗さ（Ｒａ（Ａ））が３０ｎｍ以下である、請求項１～１７のいずれかに記載の離型フィルム。

[請求項19] 前記樹脂層（Ｂ）面の中心線平均粗さ（Ｒａ（Ｂ））が６０ｎｍ以下である、請求項１または６～１８のいずれかに記載の離型フィルム。

[請求項20] 請求項１～１９の何れかに記載の離型フィルムと、粘着層を介して、他の離型フィルムを備えた、粘着シート。

[請求項21] 前記粘着層がアクリル系粘着剤組成物から形成される、請求項２０に記載の粘着シート。

[請求項22] 前記粘着層の弾性率（２５℃）が６．０ＭＰａ以下である、請求項２０または２１に記載の粘着シート。

[請求項23] 前記粘着層が２－エチルヘキシルアクリレートおよび／またはブチルアクリレートを含む、請求項２０～２２のいずれかに記載の粘着シート。

[請求項24] 光学用透明粘着シート用である、請求項２０～２３のいずれかに記載の粘着シート。

[請求項25] ディスプレイ用である、請求項１～１９のいずれかに記載の離型フィルム。

[請求項26] フォルダブルディスプレイ用である、請求項１～１９のいずれかに記載の離型フィルム。

[請求項27] 請求項２０～２３のいずれかに記載の粘着シートにおいて、前記他の離型フィルムを剥がした後、露出する粘着層表面を光学部材に貼り合わせる、粘着シートの使用方法。

[請求項28] 前記光学部材が偏光板またはタッチセンサーである、請求項２７に

記載の粘着シートの使用方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/026510

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 27/00(2006.01)i; ***C09J 7/38***(2018.01)i; ***C09J 7/40***(2018.01)i
FI: B32B27/00 L; B32B27/00 101; C09J7/38; C09J7/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B1/00-43/00; C09J7/00-7/50

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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-80638 A (LINTEC CORP.) 19 March 2003 (2003-03-19) paragraphs [0001], [0008], [0009], [0021], [0022], fig. 3	1, 6-10, 14-28
Y		11-13
Y	WO 2016/158037 A1 (MITSUBISHI PLASTICS, INC.) 06 October 2016 (2016-10-06) paragraphs [0043]-[0059]	11-13
A	JP 2018-130877 A (TORAY ADVANCED FILM CO., LTD.) 23 August 2018 (2018-08-23) whole document	1-28
A	JP 2011-173362 A (FUJIMORI KOGYO CO., LTD.) 08 September 2011 (2011-09-08) whole document	1-28
A	JP 2001-3010 A (NITTO DENKO CORP.) 09 January 2001 (2001-01-09) entire text	1-28
A	JP 2020-108937 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 16 July 2020 (2020-07-16) whole document	1-28

☑ 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
28 August 2023	**12 September 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/026510

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2022-112759 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 03 August 2022 (2022-08-03) whole document	1-28
A	JP 2018-161824 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 18 October 2018 (2018-10-18) whole document	1-28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/026510

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2003-80638 A	19 March 2003	(Family: none)	
WO 2016/158037 A1	06 October 2016	KR 10-2017-0100012 A	
		CN 107405909 A	
		TW 201703966 A	
JP 2018-130877 A	23 August 2018	(Family: none)	
JP 2011-173362 A	08 September 2011	(Family: none)	
JP 2001-3010 A	09 January 2001	US 6506489 B1	
		SG 89334 A	
		MY 123407 A	
JP 2020-108937 A	16 July 2020	(Family: none)	
JP 2022-112759 A	03 August 2022	(Family: none)	
JP 2018-161824 A	18 October 2018	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/026510

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B32B 27/00(2006.01)i; C09J 7/38(2018.01)i; C09J 7/40(2018.01)i
FI: B32B27/00 L; B32B27/00 101; C09J7/38; C09J7/40

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））

B32B1/00-43/00; C09J7/00-7/50

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	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2003-80638 A (リンテック株式会社) 19.03.2003 (2003-03-19) ［０００１］、［０００８］－［０００９］、［００２１］－［００２２］、［図３］	1,6-10,14-28
Y		11-13
Y	WO 2016/158037 A1 (三菱樹脂株式会社) 06.10.2016 (2016-10-06) ［００４３］－［００５９］	11-13
A	JP 2018-130877 A (東レフィルム加工株式会社) 23.08.2018 (2018-08-23) 文献全体	1-28
A	JP 2011-173362 A (藤森工業株式会社) 08.09.2011 (2011-09-08) 文献全体	1-28
A	JP 2001-3010 A (日東電工株式会社) 09.01.2001 (2001-01-09) 文献全体	1-28
A	JP 2020-108937 A (三菱ケミカル株式会社) 16.07.2020 (2020-07-16) 文献全体	1-28

☑ 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抵触するものではなく、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
28.08.2023	12.09.2023

名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）
日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	鏡　宣宏 4S 9341 電話番号 03-3581-1101 内線 3430

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/026510

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 2022-112759 A (三菱ケミカル株式会社) 03.08.2022 (2022-08-03) 文献全体	1-28
A	JP 2018-161824 A (三菱ケミカル株式会社) 18.10.2018 (2018-10-18) 文献全体	1-28

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/026510

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2003-80638	A	19.03.2003	（ファミリーなし）			
WO	2016/158037	A1	06.10.2016	KR	10-2017-0100012	A	
				CN	107405909	A	
				TW	201703966	A	
JP	2018-130877	A	23.08.2018	（ファミリーなし）			
JP	2011-173362	A	08.09.2011	（ファミリーなし）			
JP	2001-3010	A	09.01.2001	US	6506489	B1	
				SG	89334	A	
				MY	123407	A	
JP	2020-108937	A	16.07.2020	（ファミリーなし）			
JP	2022-112759	A	03.08.2022	（ファミリーなし）			
JP	2018-161824	A	18.10.2018	（ファミリーなし）			